NICHTSTATIONÄRE OSMOSE AN KATIONENAUSTAUSCHERKÖRNERN

DIETMAR FIEDERER

1971

NICHTSTATIONÄRE OSMOSE AN KATIONENAUSTAUSCHERKÖRNERN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

MÜNCHEN

VORGELEGT VON

DIETMAR FIEDERER

AUS ROSENHEIM

IM MAI 1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel

2. Prof. Dr. Dr.es h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1971

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1969 bis zum Sommersemester 1971 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. D i c k e l

möchte ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das stets gezeigte Interesse an dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Dem Vorstand des Institutes,

Herrn Professor Dr. Dr. es h.c. G.-M. S c h w a b

bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, für die materielle Unterstützung durch sein Institut und für seine wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Kausale und teleologische Betrachtungsweise	6
2.2	Der stationäre (nichtkonservative) Zustand	9
2.2.1	Das differentielle Transportproblem	9
2.2.1.1	Der Arbeitsaufwand beim Ionenaustausch	9
2.2.1.2	Der Arbeitsaufwand beim Wassertransport	10
2.3	Das Braun-Le Chatelier'sche Prinzip	11
2.4	Das integrale Transportproblem	12
2.4.1	Allgemeines	12
2.4.2	Der Wassertransport im Integralen	15
2.4.2.1	Das Variationsproblem der Integralkurve	15
2.4.2.2	Die erste Variation mit freien Randbedingungen	15
2.4.2.3	Transformation von Routh	17
2.4.2.4	Der Ionentransport im Integralen	18
2.4.2.5	Das Variationsproblem der Integralkurve	18
2.5	Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz	21
2.6	Kanonische Koordinaten	22
2.7	Die kanonische Form des Variationsproblems	24
2.8	Das Dirichlet'sche Prinzip	25
2.9	Der nichtstationäre Fall	26
2.10	Der osmotische Sprung	28
3.	Experimente	30
3.1	Struktur, Bezeichnung und chemischer Aufbau der verwendeten Ionenaustauscher	30

3.2	Die Sorptionsisotherme	32
3.3	Vollquellung	33
3.4	Verwendete Austauschertypen	34
3.5	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	35
3.6	Die Selektivitätskurve	36
3.7	Der Beladungswert	50
3.8	Herstellung einer Wasserdampfatmosphäre bestimmter Feuchte	53
3.9	Wäge- und Sorptionsapparatur	54
3.9.1	Mikrowaage	54
3.9.2	Diffusionspolster	59
3.9.3	Vakuumanlage	61
3.9.4	Aufzeichnung der Meß- und Kontrollgrößen	61
3.9.5	Ergebnisse	62
3.9.5.1	Sorptionsisotherme	62
3.9.5.2	Vollquellungswerte	62
3.9.5.3	Differentielle Freie Enthalpie der Quellung	62
3.9.5.4	Membranisotherme	63
3.10	Fehlerbetrachtung	63
3.10.1	Fehler der Selektivitätskurve	63
3.10.2	Fehler des BLW	64
3.10.3	Fehler der Sorptionsisotherme	65
3.11	Bestimmung des Vollquellungswertes (Wasseraufnahme der Probe bei a_w=1,00) mit der Kugelfallmethode und Vergleich dieses Wertes mit dem durch Extrapolation der Isotherme auf a_w=1,00 erhaltenen Wertes	101

3.11.1	Theorie	101
3.11.2	Versuchsdurchführung	104
3.11.3	Fehlerbetrachtung	105
4.	Quellungsdruck	110
4.1	Definition des Quellungsdruckes	110
4.2	Ergebnisse	111
4.3	Fehlerabschätzung	125
5.	Kinetik	126
5.1	Transportgleichung	126
5.2	Berechnung des Diffusionskoeffizienten	128
5.3	Durchführung der Versuche	131
5.4	Ergebnisse	131
5.5	Anfangspunkt- Endpunktproblem	137
5.6	Ergebnisse	138
6.	Sorptionskinetik	154
6.1	Allgemeines	154
6.2	Versuchsdurchführung	156
6.3	Ergebnisse	156
6.4	Fehlerbetrachtung	171
6.4.1	Fehler des Diffusionskoeffizienten beim Ionenaustausch	171
6.4.2	Fehler des Diffusionskoeffizienten bei der Wassersorption bzw. Wasserdesorption	173
7.	Diskussion der Ergebnisse	175
7.1	Sorptionsisotherme	175
7.2	Das $m=f(\ln a_w)$-Diagramm und der Quellungs druck	177
7.3	Kinetik	180

8. Zusammenfassung 193
9. Literaturverzeichnis 195

1. Einleitung und Problemstellung

Kommt ein trockener Ionenaustauscher mit einer Lösung in Berührung, so quillt er und nimmt gleichzeitig damit Lösungsmittel und auch gelöste Stoffe auf. Das Ausmaß der Quellung (Geschwindigkeit und Anzahl der aufgenommenen Mole Lösungsmittel und gelösten Stoffes) hängt von dem Aufbau des Austauschers und von der Art und Konsistenz der Lösung ab (1-3).

In dem Ionenaustauscher sind im Gegensatz zu unpolaren Kunstharzen polare, hydrophile Gruppen eingebaut. Diese Gruppen machen es möglich, daß der Ionenaustauscher quillt, d. h. Wasser aufzunehmen vermag. Ein trockener, mit bestimmten Ionen beladener, Austauscher sorbiert solange Wasser, bis sich zwischen Ionenaustauscher und Umgebung ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Wie groß die Wassermenge ist, die vom Ionenaustauscher sorbiert wird, hängt von seinem Aufbau im allgemeinen (Art der polaren Gruppen) und von seiner Vernetzung im speziellen ab. Die Vernetzung, d. h. Einbau von Brückenbildung bei der Polymerisation, kann z. B. mit Divinylbenzol geschehen. Diese Vernetzung verhindert, daß ein Ionenaustauscher eine unendliche Menge Wasser aufnimmt, d. h. daß er sich in Wasser löst. Sowohl das Verhalten von Ionenaustauschern, als auch das der reinen Polystyrolsulfonsäure (unvernetzte Form), die selbst wasserlöslich ist, ferner daß die Wasseraufnahme mit steigendem Zusatz an Divinylbenzol (DVB) bei der Polymerisation abnimmt, war Gegenstand einer Reihe von Arbeiten. Um diese experimentellen Ergebnisse dieser Arbeiten zu deuten, wurden eine nicht geringe Anzahl von Modellvorstellungen entwickelt (4-7).

Jedes im Austauscher gebundene Ion sorbiert eine bestimmte Anzahl Mole n Wasser. Diese Zahl hängt nun, wie eingangs erwähnt, von der Beladungsform ab. Für die Wassersorption gelten also bei konstanter Temperatur folgende Gesetzmäßigkeiten:
Die Anzahl der sorbierten Mole ist von der Beladungsform abhängig. Die Parameter, die diese Wassersorption bei konstanter Beladungsform beeinflussen, sind die Vernetzung, die Art der polaren Gruppen und die Porosität des Austauschers. Auf diese drei Parameter kann man bei der Herstellung des Austauschers Einfluß nehmen. Allgemein gilt, daß die Wasseraufnahme des hochvernetzten Austauschers kleiner ist als die eines niedervernetzten. Die Porosität macht sich in einem starken Ansteigen der Wassersorption bei Feuchten größer als 95 % bemerkbar.

Infolge der Wasseraufnahme baut sich im Austauscher ein Quellungsdruck auf, dessen Größe wiederum von obigen Parametern abhängt. Dieser Quellungsdruck wechselt im osmotischen Symmetriepunkt sein Vorzeichen, d. h. das Netzwerk steht entweder unter einer Zug- oder Druckspannung.

Bezüglich der Kinetik der Wassersorption an Ionenaustauschern sind bisher keine konkreten Ergebnisse bekanntgeworden. Untersuchungen dieser Art durchzuführen, war eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit.

Ein zweites bedeutendes Charakteristikum eines Austauschers ist der Ionenaustausch. Bei geringen Lösungskonzentrationen ($c < 0{,}1$) ist für die Diffusionsgeschwindigkeit der den Austauscher umgebende Flüssigkeitsfilm maßgebend. Bei Außenlösungskonzentrationen c= 1n bestimmt die Diffusion durch die Partikel die Geschwindigkeit. (8)

Wir wollen an dieser Stelle nur den reinen Ionenaustausch bei konstantem Wassergehalt als Gedankenexperiment behandeln: Der reine Ionenaustausch ist ein Diffusionsvorgang. Man kann diesen Vorgang je nach experimentellen Gegebenheiten unter s t a t i o n ä r e n oder unter n i c h t s t a t i o n ä r e n Versuchsbedingungen vornehmen. Für den s t a t i o n ä r e n Zustand $dc/dt = 0$ und $divJ = 0$ gilt das erste Fick'sche Gesetz.

$\dot{n}$=Teilchenstrom

$$\dot{n} = -qD\,\mathrm{grad}\,c$$

q=Querschnitt; c=Konzentration

Den Diffusionsvorgang im n i c h t s t a t i o n ä r e n Zustand $\mathrm{div}\,J + \partial c/\partial t = o$ beschreibt das zweite Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \mathrm{div}\ \mathrm{grad}\ c$$

Da die Diffusionkonstante D sich mit dem Molenbruch ändert (9), muß die Messung im Differentiellen erfolgen, Für einen bestimmten Austauschvorgang muß man unter stationären und unter nichtstationären Bedingungen den gleichen Diffusionskoeffizienten erhalten. Wie die Messungen von Franke (10) und Fiederer (11) gezeigt haben, ist dies aber durchaus nicht der Fall.

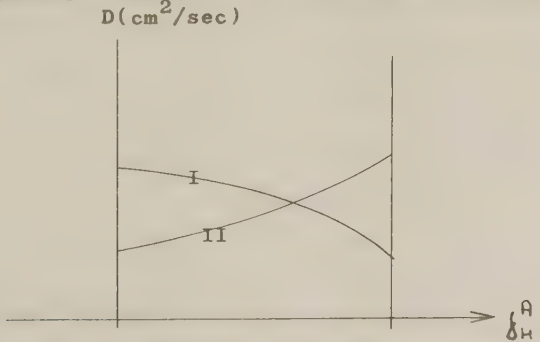


Abb. 1 Diff.-koeff.D im stat. und nichtstat. Zustand (schematisch)

Diese Abbildung vergleicht die differentiellen Diffusionskoeffizienten der Partikeldiffusion, die einmal im stationären Zustand I und einmal im nichtstationären Zustand II am (Abb. 1) System Li/K gemessen wurden. Die damit ermittelten Koeffizienten weisen in Abhängigkeit vom Molenbruch gerade einen entgegengesetzten Gang auf.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß der Wassertransport, der mit dem Ionenaustausch gekoppelt ist, für diese Diskrepanz verantwortlich gemacht werden muß. Darauf deutet insbesondere ein Phänomen hin, das bereits früher beschrieben und als osmotischer Sprung bezeichnet wurde. Kehrt man nämlich im n i c h t s t a t i o n ä r e n Fall die Diffusionsrichtung um, dann ändert sich bei der Messung im Kleinen der Diffusionskoeffizient sprunghaft. Dieser Sprung ist umso größer, je größer der mit dem Ionentransport gekoppelte Wassertransport ist.

Den mit dem Ionentransport im s t a t i o n ä r e n Zustand gekoppelten Wassertransport hat nun Herr Franke im Rahmen seiner Dissertation näher untersucht. Dieser Wasserstrom, der nichts anderes als das Phänomen der Osmose darstellt, konnte dabei als ein durch Reibungswechselwirkung der Ionen mit dem Wasser zustandekommendes Phänomen erklärt werden. Das Wasser weicht aber dem ausgeübten Zwange aus und setzt sich in Bewegung. Mittels des Braun le Chatelier'schen Prinzips konnte der so zustandekommende Wasserstrom quantitativ geklärt werden.

Da nunmehr das Transportverhalten im s t a t i o n ä r e n Zustand gelöst ist, ergibt sich jetzt die Frage, ob man aus den dabei gewonnenen Daten und Formeln ohne weiteres die Formeln für den n i c h t s t a t i o n ä r e n Zustand gewinnen kann.

Dazu sollen zunächst die theoretischen Überlegungen dargelegt werden, wie sie zunächst von Herrn Franke bei seiner Arbeit benutzt wurden und dann von Herrn Prof. Dickel fortgeführt wurden, mit dem Ziel, die im s t a t i o n ä r e n Zustand auftretenden Phänomene auf den n i c h t s t a t i o n ä r e n Zustand zu übertragen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Kausale und teleologische Betrachtungsweise

Der Umstand, daß erstes und zweites Fick'sche Gesetz nicht wie erwartet, dieselben Diffusionskonstanten ergeben, wirft die Frage auf, ob nur eines der beiden Gesetze zu verwerfen ist, oder sogar beide. Wir wollen zunächst zeigen, daß man bei der geläufigen Anwendung des Fick'schen Gesetzes

$$J = \frac{1}{q}\,\dot{n} = -\,D(x)\,\mathrm{grad}\,c \qquad (2.1)$$

auf einen unhaltbaren Widerspruch stößt. Betrachtet man nämlich dieses Gesetz vom Standpunkt der kausalen Auffassung, dann sieht man den Konzentrationsgradienten dc/dx als die eigentlicht U r s a c h e und den Diffusionsstrom J(x) als dessen W i r k u n g an. Dabei stellt der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Stärke dieser Wirkung dar. In einer Membran ändert sich sicher D(x) und dc/dx von Ort zu Ort; dementsprechend nimmt der Strom J(x) dort ebenfalls verschiedene Werte an. Die Mathematik faßt dc/dx und D(x) als die unabhängigen Größen auf, die Größe J als die abhängige.

Diese Darlegung wird nun dadurch widerspruchsvoll, weil man das erste Fick'sche Gesetz im allgemeinen zur Behandlung s t a t i o n ä r e r Zustände heranzieht. Das bedeutet, daß jetzt der Wert von J an allen Stellen konstant sein muß; damit kann J nicht mehr als abhängige Größe aufgefaßt werden. Indem wir jetzt über alle drei Größen verfügen, verliert das erste Fick'sche Gesetz seinen Sinn.

Diesem entspricht, daß wir jetzt die Ursache des Stromes nicht lokalisieren können, wie man es bei der Auslegung des Fick'schen Gesetzes gemacht hat, sondern diesen als die Wirkung der Summe aller Membranelemente vom Anfangspunkt x_a bis zum Endpunkt x_e auffassen müssen.

Das ist die Vorstellung, die unmittelbar zur Hamilton'schen Idee des Anfangspunkt - Endpunktproblems führt. Wir wollen dieses jetzt am obigen Problem erklären und uns dabei auf die Gedankengänge von D. Hilbert stützen.

Man betrachtet dazu die Z u s t ä n d e an den Begrenzungen der Membran. Es ist erforderlich, daß diese durch eine Z u s t a n d s f u n k t i o n beschrieben werden. Um eine solche zu gewinnen, muß man zunächst in der Lage sein, das Transportproblem als Extremalproblem zu formulieren. Dieses hat in obigem Fall die Form

$$dA = \int f(c,t,\overline{dc/dx})\, dt \qquad (2.2)$$

Die Größe $\overline{dc/dx}$, längs der das Integral seinen minimalen Wert annimmt, nennt man die Gefällsfunktion. Die Größe f ist damit also vom Weg dc/dx abhängig, also keine Zustandsfunktion.

D. Hilbert hat nun in seinem berühmten Pariser Vortrag (1900) gezeigt, wie man daraus ein Integral gewinnen kann, das unabhängig vom Wege ist, d. h. von der Art, wie man c als Funktion von x wählt.
Das ist das Hilbert'sche U n a b h ä n g i g k e i t s i n t e g r a l. Dieses Integral ist nichts anderes als die Hamilton'sche charakteristische Funktion.

Während nun die Gl. (21) den Transportvorgang im zweidimensionalen x - c(x) - Raum durch die drei Größen x, c und das zugeordnete Linienelement dc/dx beschreibt, tritt bei Hamilton eine Beschreibung im dreidimensionelen x, c, π - Raum an dessen Stelle. Die letzteren Variablen nennt man die kanonischen Variablen.

Der so skizzierte Weg sei im folgenden im Detail dargelegt.

Bildet man das totale Differential des Unabhängigkeitsintegrales J , dann ist die weitere Aufgabe lösbar, wenn eine partielle Ableitung als eine Konstante angesehen werden kann. In der analytischen Mechanik ist das die Größe $J_t = - H$, d. h. die Gesamtenergie. Im Falle des vorliegenden Transportproblemes stellt der Strom dn/dt eine solche Konstante dar und tritt in der Hamilton-Jakobischen Differentialgleichung auf. Hat man dies gelöst, dann kann man daraus die Gefällsfunktion $\overline{dc/dx}$ bestimmen, d. h. also das tatsächliche Konzentrationsgefälle. Man erkennt hier den Unterschied:

Bei der herkömmlichen Anwendung des Fick'schen Gesetzes setzt man den Konzentrationsgradienten als bekannt voraus, ebenso den Diffusionskoeffizienten. Der erstere ist aber gar nicht meßbar, der zweite in der Regel nicht bekannt. Bei der Hamilton-Jakobischen Methode setzt man als bekannt voraus: die Zustände der an die Membran angrenzenden Lösungen, ferner den Partikelstrom. Beide Größen können exakt ermittelt werden. Man gelangt auf diese Weise zur Zustandsform der Transportgleichung. Für den Fall der binären Osmose ist W. Franke empirisch auf die Zustandsform gestoßen.

Im folgendem soll diese Theorie in ihren Grundzügen dargelegt werden.

2.2 Der stationäre (nichtkonservative) Zustand

2.2.1. Das differentielle Transportproblem

2.2.1.1 Der Arbeitsaufwand beim Ionenaustausch

Um dn_i Mole an Ionenpaaren der Sorte i mit einer mittleren Geschwindigkeit v_i durch ein Lösungsmittel zu bewegen, sei eine Kraft

$$dK_{iL} = R_{iL}\, v_{iL}\, dn_i \qquad (23)$$

erforderlich, wobei R_{iL} den molaren Reibungskoeffizienten zwischen dem Ion i und dem Lösungsmittel L bedeutet und v_{iL} die relative Geschwindigkeit zwischen diesen. Bezeichnet man mit v_i bzw. v_L ihre Geschwindigkeiten gegenüber der Netzwerkmatrix, so gilt

$$v_{iL} = v_i - v_L \qquad (2.4)$$

Werden nun dn_i Mole um eine Strecke ds_i relativ zur Matrix durch die Flüssigkeit bewegt, dann wird dabei eine mechanische Arbeit

$$d^2A_i = dK_{iL} \cdot ds_i = R_{iL}\,(v_i - v_L)\, dn_i\, ds_i \qquad (2.5)$$

dissipiert. Fassen wir nun ein Membranelement vom Querschnitt q und der Länge dx ins Auge, dann ist die Zahl dn_i der darin enthaltenen Mole proportional der Größe dx und der Konzentration $c_i(x,i)$ so daß wir setzen können

$$dn_i = q\, c_i(x,t)\, dx \qquad (_i=1,2,L,F) \qquad (2.6)$$

F bezieht sich auf die Festionen. Schreiben wir ferner

$$ds_i = v_i(x,t)dt \qquad (2.7)$$

dann liefert Gl. (2.5) den Ausdruck

$$d^2A_i = q\, R_{iL}\, (v_i - v_L)\, c_i\, v_i\, dxdt \qquad (2.8)$$

Die sich mit der Geschwindigkeit v_i bewegenden Partikeln geben Anlaß zu einem Strom dessen Stromdichte J_i aus der Beziehung

$$J_i = c_i\, v_i = \frac{1}{q}\frac{dn_i}{dt} \qquad (2.9)$$

folgt.

Von grundlegender Bedeutung für das folgende ist, daß im S t a t i o n ä r e n Zustand dieser Ausdruck nicht nur unabhängig von der Zeit sondern auch vom Ort ist. Man kann dies durch die Beziehung

$$\text{div}\, J_i = 0 \qquad (2.10)$$

zum Ausdruck bringen.

2.2.1.2 Der Arbeitsaufwand beim Wassertransport

Bei Membranen ist mit den Ionenströmen in der Regel noch ein Wasserstrom $\dot{n}_L$ gekoppelt. Die auf das Wasser wirkenden Kräfte ergeben sich aus folgenden Überlegungen: Denkt man sich mittels der Kraft K_{iL} die Ionenpaare durch die Flüssigkeit bewegt, - im Gedankenexperiment kann man sie sich mit Schnüren durch die Lösung gezogen denken - dann muß man auf die Lösung bzw. das diese enthaltende Gefäß die Gegenkraft $K_{Li} = - K_{iL}$ ausüben, um dieses in Ruhe zu

halten. Somit wirkt auf das Lösungsmittel dieselbe Kraft in derselben Richtung, wie auf die Ionen. Wenn wir nun dem ersteren erlauben, sich um die Strecke ds_L zu bewegen, dann leistet unser System beim Vorhandensein mehrerer Ionensorten im Zeitintervall dt die Arbeit

$$-d^2A_L = q\sum R_{iL}\,(v_i - v_L)\,c_i v_L\,dx\,dt \qquad (2.11)$$

Zu diesem Ausdruck gelangt man, wenn man in Gl. (2.5) A_i und ds_i durch A_L bzw. ds_L ersetzt und Gl. (2.6) und (2.7) anwendet. Unter Berücksichtigung der Gl. (2.9) errechnet sich daraus die beim Wassertransport aufzuwendende Leistung zu

$$\frac{-d^2A_L}{q\cdot dx\cdot dt} = \frac{1}{q^2}\left[\sum\frac{R_{iL}}{c_L}\,\dot{n}_i\,\dot{n}_L - \sum\frac{R_{iL}}{c_L^2}\,c_i\dot{n}_L^2\right] \qquad (2.12)$$

2.3 Das Braun-Le Chatelier'sche Prinzip

Wir knüpfen an das in Abschnitt 2.2.1.2 dargelegte Gedankenexperiment an und denken uns durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß von rechts nach links Ionen mit dem Reibungskoeffizienten R_{1L} gezogen und von links nach rechts solche mit dem Reibungskoeffizienten R_{2L} wobei die beiden Reibungskoeffizienten verschieden sind. Infolge der dabei auf das Wasser wirkenden Reibungskräfte wird dieses in Bewegung gesetzt. Die dabei auftretende Kraft ergibt sich nach dem Prinzip von Braun-Le Chatelier: Das Wasser weicht dem Zwange aus und nimmt eine solche Geschwindigkeit an, daß die auf das Wasser wirkende Kraft einen minimalen Wert annimmt. Wegen der Proportionalität von Kraft und Strom

brauchen wir zur Ermittlung des Minimums den Ausdruck (2.12) bei konstant gehaltenen Werten von $\dot{n}_i$ nur nach $\dot{n}_L$ zu differenzieren und den sogewonnenen Ausdruck null zu setzen. Wir erhalten dann für den Extremalwert des Wasserstromes, den wir als Osmosestrom q_L bezeichnen

$$\dot{n}_L \text{ (Extremal)} \equiv p_L = \frac{1}{2} \frac{\sum R_{iL}\, \dot{n}_i}{\sum R_{iL}\, c_i} \cdot c_L \qquad (2.13)$$

Diese Formel wurde durch die Arbeiten von W. Franke bestens bestätigt. Die Reibungskoeffizienten wurden dabei auf Grund der von G. Schmid entwickelten elektrokinetischen Vorstellungen ermittelt.

2.4 Das integrale Transportproblem

2.4.1 Allgemeines

Die Gleichungen (2.8) bzw. (2.12) stellen den Arbeitsaufwand in einem differentiellen Volumenelement $q\,dx$ während des Zeitintervalls dt dar. Den gesamten Arbeitsaufwand erhalten wir durch Integration dieser Ausdrücke über dx und dt.

$$A_i = \frac{1}{q} \int_0^{\Delta x} \int_0^{t_e} \left\{ \frac{R_{iL}}{c_i} \dot{n}_i^2 - \frac{R_{iL}}{c_L} \dot{n}_i \dot{n}_L \right\} dx \cdot dt \qquad (2.14)$$

bzw.

$$A_L = \frac{1}{q} \int_0^{\Delta x} \int_0^{t_e} \left\{ \sum \frac{R_{iL}}{c_L} \dot{n}_i \dot{n}_L - \sum \frac{R_{iL} c_i}{c_L^2} \dot{n}_L^2 \right\} dx dt \qquad (2.15)$$

Da A_i bzw. A_L einen minimalen Wert annehmen müssen, gelangen wir so zu einem Variationsproblem über das Flächenelement $dx\,dt$. Würden wir uns prinzipiell auf die Behandlung stationärer Zustände beschränken, also den Integranden des Variationsproblems als zeitunabhängig ansehen, so könnten wir uns auf die Betrachtung der stationären Arbeits-l e i s t u n g beschränken. Da, wie eingangs hervorgehoben, unsere Zielsetzung gerade darin liegt, auch den nichtstationären Fall mit in unsere Betrachtung einzuschließen, scheidet ein solches Vorgehen aus.

Es ist nun eine Eigentümlichkeit der Variationsrechnung, daß die Kenntnis der Lösung des stationären Falles das Auffinden der Lösung des nichtstationären Falles erleichtert. Deshalb stellen wir zuerst das Problem, eine allgemeine Konstruktion der gesuchten x - t - Minimalfläche unseres Variationsproblems anzugeben, begnügen uns aber vorläufig damit, eine zeitunabhängige Lösung dieses Problems zu geben.

Bei der Auffindung der in Frage stehenden Konstruktion machen wir von einer diesbezügliche Probleme betreffende Bemerkung von D. Hilbert Gebrauch, (12) der dazu sagt: "Wenn es sich lediglich um die Frage nach den Bedingungen des Minimums eines Integrales handelt, so genügt es eine einparametrige Schar von Integralkurven der L a g r a n g e s c h e n Gleichungen zu konstruieren, derart, daß die durch sie erzeugte Fläche die variierte Kurve enthält. Die Anwendung des Unabhängigkeitssatzes für eine Funktion führt alsdann zum Ziel."

Zunächst befassen wir uns mit der im 1. Satz enthaltenen Aussage und übertragen sie auf die bei uns vorliegende Problemstellung. Dazu betrachten wir ein Membranelement vom Querschnitt q und der Dicke dx , das sich an der Stelle x befindet. Neben diesen Angaben ist zur Charakterisierung des Zustandes im allgemeinen noch die des Zeitpunktes t erforderlich. Somit kommen wir zu einem in der Abb. 2 dargestellten Raum - Zeit - Gebilde,

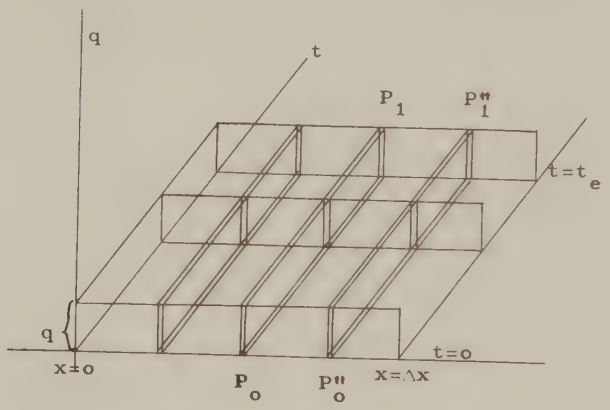


Abb. 2

das sich bezüglich der x -Dimension über die gesamte Membrandicke x erstreckt, bezüglich der Zeit von $t = o$ bis $t = t_e$. Im nichtstationären Zustand muß man allgemein $t_e = \infty$ nehmen, da der Transportvorgang erst nach unendlich langer Zeit abgeklungen ist.

Jedes in der Darstellung eingezeichnete q t dx -Raumelement geht beim Übergang zu dx gegen null in ein Flächenelement über, das, wenn wir auf die Darstellung des eindimensional gebrachten Querschnittes verzichten, als eine einparametrige Integralkurve im Sinne der obigen Bemerkung

von D. Hilbert aufgefaßt werden kann. Die Aufgabe des folgenden Abschnittes ist es, eine solche einparametrige Integralkurvenschar zu finden.

2.4.2 Der Wassertransport im Integralen

2.4.2.1 Das Variationsproblem der Integralkurve

Für den Wassertransport ergibt sich nach dem oben gesagten die gesuchte Integralkurve aus dem eindimensionalen Variationsproblem

$$\frac{d^2 A_L}{q\ dx} = \frac{1}{q^2} \int_{t=0}^{t=\infty} \left(\sum \frac{R_{iL}\ \dot{n}_i}{c_L}\ \dot{n}_L - \sum \frac{R_{iL}\ c_i}{c_L^2}\ \dot{n}_L^2 \right) dt \qquad (2.16)$$

2.4.2.2 Die erste Variation mit freien Randbedingungen

Wir betrachten jetzt den Fall, wo die Ströme $\dot{n}_i$ festgehalten werden, was immer durch Anlegen geeigneter Konzentrationsgradienten bzw. elektrischer Potentialgradienten erreicht werden kann. In dem so spezialisierten Variationsproblem schreiben wir für den Integranden zur Abkürzung:

$$f(t,\dot{n}_L) = \frac{1}{q^2} \left(\sum \frac{R_{iL}\ \dot{n}_i}{c_L}\ \dot{n}_L - \sum \frac{R_{iL}\ c_i}{c_L^2}\ \dot{n}_L^2 \right) \qquad (2.17)$$

Da im stationärem Fall die Konzentration in unserem Element Abb. 2 unabhängig von der Zeit ist, bleibt uns als einzige Variable die Größe n_L . Veränderliche ,wie diese, von denen nur die Differentialquotienten im Integranden des Variationsproblems eingehen, die aber im Integranden nicht explizit auftreten, wurden von Helmholz, der diese Größen bei seinen thermodynamischen Betrachtungen einführte, als

zyklische Veränderliche bezeichnet. Die erste Variation lautet in der üblichen Schreibweise mit dem allgemeinen Index k an Stelle von L geschrieben.

(2.18)

$$\delta\left(\frac{dA}{qdx}\right) = \left\{\left[\eta(t,x_1)\cdot f_{\dot{n}_k}\right]_o^{te} - \int\left(f_{n_k} - \frac{d}{dt} f_{\dot{n}_k}\right)\eta(t,x_1)dt\right\}d\varepsilon = 0$$

x_L bedeutet dabei die feste Ortskoordinate des ins Auge gefaßten Elementes. Der Forderung, daß die erste Variation Gl. (2.18) verschwinden soll, wird sicher Genüge geleistet, wenn sowohl der Integrand als auch der in eckigen Klammern stehende Ausdruck verschwindet.

Daraus folgt

$$\frac{d}{dt} f_{\dot{n}_k} - f_{n_k} = 0 \qquad (k=1,2..L) \qquad (2.19)$$

und da die Lagrange-Funktion (2.17) von n_k unabhängig ist, des weiteren

$$\frac{d}{dt} f_{\dot{n}_k} = 0 \qquad f_{\dot{n}_k} = \pi_k \quad k=(1,2..L) \quad (2\text{-}20)$$

wobei π_L eine Konstante bedeutet. Wenden wir die letzte Gleichung auf (2.17) an und setzen wir speziell $\pi_L=0$, so erhalten wir

$$f_{\dot{n}_L} = 0 \qquad (2.21)$$

In diesem Fall verschwindet der in eckigen Klammern stehende Ausdruck in Gl. (2.18) für beliebige $\eta(t)$, also $\eta(0)\neq 0$, $\eta(t_e)\neq 0$ Das bedeutet freie Randbedingungen bei festen Werten von t=0 und t_e=t; mit anderen Worten, im t,n_L-Koordinatensystem liegen die beiden Endpunkte n_L^a und n_L^e unserer Extremalen nicht fest, es wird vielmehr gefordert, daß sie sich frei auf den Parallelen zur n_L-Achse , $t=t_a$ und $t=t_e$ bewegen können.
Die Ausführung der Differentiation der Gl. (2.21) ist jetzt identisch mit der Differentiation des Ausdrucks (2.12) gemäß dem Braun-le Chatelier'schen Prinzip, so daß wir auf diesem

Wege ebenfalls zur Gl. (2.13) gelangen.

2.4.2.3 Transformation von Routh

Wir fragen dazu zunächst nach der Gestalt der ersten Variation, wenn wir der Konstanten π_k in Gl. (2.20) einen beliebigen Wert erteilen. Anstelle des Integrationsproblems mit dem Integranden $f(t,\dot{n}_k)$ betrachten wir nunmehr ein solches mit dem Integranden (Routh'sche Funktion).

$$f^*(t,\dot{n}_k) = f(t,\dot{n}_k) - \pi_k \dot{n}_k \qquad (2.22)$$

Daß sich dadurch an der Differentialgleichung der Extremalen nichts ändert, leuchtet unmittelbar ein, weil das hinzutretende Glied $\pi_k \dot{n}_k$ ein vollständiges Differential ist und dieses die Variationsaufgabe ungeändert läßt. Anstelle der Bedingung (2.21) haben wir jetzt

$$f^*_{\dot{n}_k} \equiv 0 \qquad (2.23)$$

Differenzieren wir Gl. (2.22) nach $\dot{n}_k$, dann erhalten wir unter Berücksichtigung von Gl. (2.23)

$$f_{\dot{n}_k} = \pi_k \qquad (2.24)$$

Setzen wir darin Gl. (2.17) ein, so erhalten wir den Ausdruck

$$\frac{1}{q^2}\left\{\sum \frac{R_{iL}\cdot\dot{n}_i}{c_L} - 2\sum \frac{R_{iL}\,c_i}{c_L^2}\,\dot{n}_L\right\} = \pi_L \qquad (2.25)$$

und damit anstelle der durch Gl. (2.13) gegebenen Extremalen den Ausdruck

$$P_L = \frac{1}{2}\,\frac{\sum R_{iL}\,\dot{n}_i \quad - q^2\pi_L\cdot c_L}{\sum R_{iL}\cdot c_i/c_L} \qquad (2.26)$$

Vergleichen wir diesen mit dem durch Superposition der Ströme gewonnenen Ausdruck, dann findet man

$$q\pi = 2 \text{ grad} \mu_L = 2 \text{ grad } (\mu_L^o + v_L P) \qquad (2.27)$$

2.4.2.4 Der Ionentransport im Integralen

2.4.2.5 Das Variationsproblem der Integralkurve

Für den Strom $\dot{n}_i$ folgt die gesuchte einparametrige Integralkurve aus dem Variationsproblem

$$\frac{dA_i}{q \cdot dx} = \frac{1}{q^2} \int_{t=o}^{t=\infty} \left(\frac{R_{iL}}{c_i} (\dot{n}_i)^2 - \frac{R_{iL}}{c_L} \dot{n}_i \dot{n}_L \right) dt \qquad (2.28)$$

Wir führen die Eliminierung der in diesem Ausdruck auftretenden zyklischen Variablen (13) durch, indem wir im Integranden den Wasserstrom $\dot{n}_L$ durch den Extremalwert p_L der Gl. (2.26) ersetzen. Wir erhalten

$$\frac{dA_i}{q \cdot dx} = \frac{1}{q^2} \int_o^{te} \left[\frac{R_{iL}}{c_i} (\dot{n}_i)^2 - \frac{1}{2} R_{iL} \frac{\sum R_{kL} \dot{n}_k - q^2 \pi_L c_L}{\sum R_{kL} c_k} \dot{n}_i \right] dt \qquad (2.29)$$

Die Größen $\dot{n}_i$ sind nun nicht unabhängig. Wir betrachten jetzt den speziellen Fall, wo zwei Ionen 1 und 2 vorhanden sind, die der Bedingung

$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = o \qquad (2.30)$$

gehorchen,

Damit schreibt sich der Integrand der Gl. (2.29)

$$f_i(t, \dot{n}_i) = \frac{1}{q^2} \cdot A_i \dot{n}_i^2 + \frac{1}{q} \left(\frac{R_{iL}}{2} \frac{q\pi_L c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \right) \dot{n}_i \qquad (2.31)$$

wenn wir zur Abkürzung

$$A_i = \frac{R_{iL}}{c_i} + (-1)^i \frac{R_{iL}}{2} \frac{(R_1 - R_2)}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \qquad (2.32)$$

setzen

Wenden wir darauf die Euler'sche Gleichung (2.19) an und setzen wir dabei $\pi_i = o$, dann erhalten wir nur die triviale Lösung $\dot{n}_i = o$. Die nichttrivialen Lösungen ergeben sich nach Anwendung der Routh'schen Transformation, indem wir die Variation der Routh'schen Funktion

$$f^*(t,\dot{n}_i) = f_i(t,\dot{n}_i) - \dot{n}_i \pi_i \tag{2.33}$$

untersuchen. Die Größe π_i können wir dabei als Scharparameter der gesuchten Extremalenschar auffassen. Jetzt folgt aus der Euler'schen Gleichung (2.19) die Stromgleichung

$$\dot{n}_i = - q \frac{\frac{R_{iL}}{2} \cdot \frac{q \pi_L c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} - \pi_i q}{2A_i} \tag{2.34}$$

Den Scharparameter π_i müssen wir so bestimmen, daß für den Fall des Fehlens einer osmotischen Kopplung, die geläufige Transportgleichung herauskommt. Wir wollen nun zeigen, daß dies dann der Fall ist, wenn wir

$$\pi_i q = 2 (\text{grad}\, \mu_i + F\, \text{grad}\, U) \tag{2.35}$$

setzen.

Gleichung (2.34) schreibt sich dann

$$\frac{\dot{n}_i}{q} = \frac{-1}{2A_i} \cdot \frac{R_i c_L \cdot \text{grad}\mu_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} + \frac{\text{grad}\mu_i}{A_i} + \frac{F\, \text{grad}\, U}{A_i} \qquad i=(1,2) \tag{2.36}$$

Den Wert von gradU erhalten wir, wenn wir diese Ausdrücke in Gl. (2.30) einsetzen, zu

$$F\text{grad}U = - \frac{(A_2 \text{grad}\mu_1 + A_1 \text{grad}\mu_2) + \frac{R_1 A_1 + R_2 A_2}{2(R_1 c_1 + R_2 c_2)} c_L \cdot \text{grad}\mu_L}{A_1 + A_2} \tag{2.37}$$

Setzt man diesen Ausdruck schließlich in Gl. (2.36) ein, so gelangt man zu der allgemeinen Stromformel

$$\frac{\dot{n}_i}{q} = J_i = - D \operatorname{grad} c_i \qquad (2.38)$$

wobei zur Abkürzung

$$D = \frac{1}{A_1+A_2}\left\{\frac{d\mu_1}{dc_1} - \frac{d\mu_2}{dc_2} - \frac{1}{2}\,\frac{R_1-R_2}{R_1c_1+R_2c_2}\cdot c_L\cdot\frac{d\mu_L}{dc_1}\right\} \qquad (2,39)$$

gesetzt wurde. Mit der Näherung

$$\mu_i = RT\ln c_i \qquad (2.40)$$

erhält man speziell im Falle, daß $R_1 = R_2$ ist

$$D = R\ T\ /\ R_{1L}$$

also den geläufigen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten.

2.5 Der Hilbert'sche Unabhängigkeitssatz

Um nun zum zweiten Teil der Bemerkung von D. Hilbert zu kommen müssen wir auf den Unabhängigkeitssatz zu sprechen kommen. Zu diesem können wir auf folgendem Wege gelangen.

Addieren wir zum ROUTH'schen Integral noch den Ausdruck $f_p\, dn$, wo

$$f_p = (f_{\dot{n}})_{\dot{n}=p} \tag{2.42}$$

bedeutet, so gelangen wir zum HILBERT'schen Unabhängigkeitsintegral

$$= \int_o^t (f(t,p)-p\cdot f_p+f_p\dot{n})\, dt \tag{2.43}$$

Dieses Integral ist, wie HILBERT in seinem Pariser Vortrag zeigte, von der speziellen Wahl der Funktion n der Variablen t unabhängig. Wegen der Unabhängigkeit des Integrationsweges folgt nunmehr

$$\int_o^t \left\{ f(P)+(\dot{n}-P)f_P \right\} dt = \int_o^t f(\bar{\dot{n}})\, dt \tag{2.44}$$

wenn wir das Integral linker Hand auf irgendeinem Wege n(t) und das Integral rechter Hand auf einer Integralkurve $\bar{n}(t)$ der Differentialgleichung

$$\bar{\dot{n}} = p(t,\bar{n}) \tag{2.45}$$

genommen denken.

Setzen wir in Gl. (2.43) linkerhand

$$J = \int (J_t+J_n\dot{n})\, dt \tag{2.46}$$

so liefert ein Vergleich mit dem rechterhand stehenden Integranden

$$J_t \equiv - H = (f(t,n) - \dot{n}\, f_{\dot{n}})_{\dot{n}=p} \qquad J_n=(f_{\dot{n}})_{\dot{n}=p} \qquad (2.47)$$

Angewandt auf die Partikelströme läßt die oben zitierte HILBERT'sche Ausdrucksweise jetzt die folgende physikalische Interpretation zu. Wird das rechterhand stehende Arbeitsintegral (2.44) bzw. (2.29) längs Extremalen (oder der Gefällsfunktion) genommen, dann läßt sich dieses durch die linker Hand stehende Zustandsfunktion ausdrücken. (Bewegen wir uns nicht längs der Extremalen, so ist das rechterhand stehende Arbeitsintegral stets größer; die Differenz gegenüber dem Extremalwert bezeichnet man als die WEIERSTRASS'sche Exzeßfunktion).
Die Gleichungen (2.46) und (2.47) waren schon HAMILTON bekannt; erstere wird als die HAMILTON'sche charakteristische Funktion des Anfangspunkt - Endpunktproblems bezeichnet, die letztere als ihre ersten Ableitungen.

2.6 Kanonische Koordinaten

Die rechterhand in (2.44) bzw. (2.29) stehenden Ausdrücke stellen ein Linienintegral im t-n-Raum dar, dessen Elemente durch einen Punkt (t,n) nebst der dazugehörigen Richtung dn/dt bestimmt werden. Die Funktion $f(t,n,\dot{n})$ bezeichnet man als die LAGRANGE'sche Funktion. Da die linkerhand stehende Zustandsfunktion aber vom Wege, also von der Richtung $\dot{n}$ unabhängig ist, drückt man diese durch die neuen Variablen t,n,π aus, die man als kanonische Koordinaten bezeichnet. Zur Gewinnung der

Transformationsformeln setzen wir definitionsgemäß

$$f_{\dot{n}_k} = \pi_k \tag{2.48}$$

und bezeichnen die Größe π_k als die "Impulskoordinate". Bildet man nun das totale Differential der LAGRANGE'schen Funktion als Funktion von n und $\dot{n}$

$$dL \equiv df = \frac{\partial f}{\partial n}\, dn + \frac{\partial f}{\partial \dot{n}}\, d\dot{n} \quad , \tag{2.49}$$

so kann man unter Berücksichtigung der Gl. (2.48) und der EULER'schen Gl. (2.19) auch schreiben

$$df = \dot{\pi} dn + \pi d\dot{n} \tag{2.50}$$

Wir fassen nun die HAMILTON'sche Funktion Gl. (2.46) als Funktion der kanonischen Koordinaten t,n,π auf und schreiben demgemäß jetzt mit Gl. (2.48)

$$-H(t,n,\pi) = f - \pi\dot{n} \tag{2.51}$$

Bilden wir das Differential dieser als zeitkonstant betrachteten Funktion, so erhalten wir unter Beachtung von Gl. (2.19) und (2.48)

$$dH \equiv -\dot{\pi} dn + \dot{n} d\pi \tag{2.52}$$

Daraus folgen sofort die HAMILTON'schen Gleichungen

$$\frac{d\pi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial n} \qquad \frac{dn}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \pi} \tag{2.53}$$

2.7 Die Kanonische Form des Variationsproblems

Die Kanonische Form eines Variationsproblems erhält man, wenn man die Lagrange'sche Funktion eines Variationsproblems mittels der Gl. (2.51) durch die Hamilton'sche Funktion H ausdrückt. Damit erhält man an Stelle der ersten Variation den Ausdruck

$$\delta \int (-H+\pi\dot{n})dt=0 \qquad (2.54)$$

Er ist frei von dem in der ersten Variation rechterhand in eckigen Klammern stehenden Ausdruck. Für die zum Integranden der Gl. (2.29) gehörige Hamiltonfunktion erhalten wir unter Beachtung der Gl. (2.32)

$$-H_i = A_i \cdot \dot{n}_i^2 \qquad i=1,2 \qquad (2.55)$$

so daß sich die Variation (2.54) schreibt

$$\delta \frac{dA_i}{q\cdot dx} = \delta \frac{1}{q^2} \int_o^t (A_i\dot{n}_i^2 + \dot{n}_i\pi)\, dt=0 \qquad (2.56)$$

Den rechterhand stehenden Ausdruck πn_i lassen wir der Einfachheit halber weg; da er einen totalen Differentialausdruck darstellt, ändert das nichts an unserem Variationsproblem.

Wir müssen jetzt noch, wie ein Blick auf Gl. (2.47) lehrt, beachten, daß der Wert von $\dot{n}_i$ durch den Wert der Extremalen ersetzt werden muß, also durch den Ausdruck (2.36)

Damit erhält man, wenn man gleichzeitig über qdx integriert und speziell i=1 wählt

$$\delta A_1 = \delta \int_o^t \int_o^{\Delta x} \left[(D^2\cdot(\text{grad } c_1)^2\cdot A_1)\, qdx\right] dt \qquad (2.57)$$

2.8 Das Dirichlet'sche Prinzip

Im Integranden der Gl. (2.57) ist c nicht mehr zyklische Variable. Mittels einer kanonischen Transformation läßt sich im allgemeinen eine solche Form finden. Für das folgende benötigen wir aber eine solche nicht, da wir nur das ortslokalisierte Problem in Betracht ziehen. In diesem Falle kann man den Koeffizienten der Gefällsfunktion als konstant ansehen und mit einem mittleren Wert der Konzentration in der fraglichen Umgebung rechnen. Dann erhalten wir für die erste Variation des Problems Gl. (2.57)

$$A=\int_0^t\left\{\left[\eta(x,t)\ D^2\cdot A_1\ \frac{dc_i}{dx}\right]_0^{\Delta x}-\int_0^{\Delta x} D^2\cdot A_1\cdot\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\ q\ \eta(x,t)dx\right\}dt\overset{!}{=}0 \qquad (2.58)$$

Das bedeutet, daß der rechterhand stehende Integrand verschwinden muß, also

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=0 \qquad (2.59)$$

sein muß. Im allgemeinen gilt bei Integranden der Form (2.58) das Dirichlet'sche Prinzip, welches fordert, daß

$$\text{divgrad } c = 0 \qquad (2.60)$$

sein muß. Daß aber auch der erste integralfreie Ausdruck bei b e l i e b i g e n Werten von $\eta(x,t)$ verschwinden muß, sieht man folgendermaßen ein:

Ersetzt man im letzten Ausdruck mittels Gl. (2.36) den Gradienten durch den Strom J, dann erhält man

$$\delta A_1 = \int_0^t \left\{ \left[\eta(x,t) D^2 A_1 \cdot \frac{1}{D} J_1 \right]_0^{\Delta x} - \int_0^{\Delta x} D^2 A_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} q \cdot \eta(x,t) dx \right\} dt d\varepsilon = 0 \quad (2.61)$$

Nach der in Abb. 2 gegebenen Deutung läßt sich der Klammerausdruck als ein Raumelement deuten, auf dessen einer Begrenzung x=o der Strom J_1^o eintritt, und auf dessen anderer Seite der Strom $J_1^{\Delta x}$ austritt. In diesem Fall ist das Verschwinden der Divergenz Gl. (2.59) gleichbedeutend mit

$$J_1^o + J_1^{\Delta x} = 0 \quad (2.62)$$

2.9 Der nichtstationäre Fall

Im nichtstationärem Fall stellt der Integrand in Gl. (2.58) nicht mehr die obige Lagrange Funktion dar. Er ist sicher

$$\text{div grad } c \neq 0 \quad (2.63)$$

In diesem Fall fordert das Verschwinden der Variation Gl. (2.61) das Verschwinden des in den geschweiften Klammern stehenden Ausdrucks.

Da dieser in eckigen Klammern stehende Ausdruck den aus der gesamten Oberfläche austretenden Strom darstellt, das linkerhand stehende Integral die gesamte Divergenz unseres Membranraumes, kann der in den geschweiften Klammern stehende Ausdruck als der Gauß'sche Satz gedeutet werden.(14)

Da nun $\eta(x,t)$ nicht bekannt ist, können wir bei endlicher Ausdehnung der Membran zu keiner Aussage gelangen. Bedenken wir aber, daß die gesamte Ergiebigkeit unserer Membran durch die Superposition der Ergiebigkeit von infinitesimal gedachten Volumenelementen zustande kommt, dann können wir wenigstens eine Aussage betreffs der Ergiebigkeit eines infinitesimalen Volumenelementes machen. Für ein solches liefert uns der in geschweiften Klammern stehende Ausdruck (2.61) unter Berücksichtigung von Gl.(2.38)

$$\frac{\eta(x+dx,t)\ DA_1J_{1\,x+dx} - \eta(x,t)\ DA_1J_1}{q\ dx} - \eta(x,t)\ D^2\ A_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \qquad (2.64)$$

Da wir bei Annahme eines infinitesimalen Volumenelements mit einem Mittelwert von $\eta_m(x,t)$ rechnen können, kann man $\eta D^2 A_1$ herauskürzen und erhält nach bekannter Umformung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \text{divgrad}\ c \qquad (2.65)$$

2.10 Der osmotische Sprung

Vertauscht man in Gl. (2.39) R_1 und R_2 miteinander, dann ändert sich das Vorzeichen des zweiten Terms; damit macht der Diffusionskoeffizient einen Sprung um

$$2\,\frac{1}{2}\,\frac{\Delta R}{\sum R_i c_i}\; c_L\,\frac{d\mu_L}{dc_i} \qquad (2.67)$$

Dieser Effekt läßt sich im Falle der stationären Osmose sehr anschaulich deuten. Links von der Membran befindet sich eine Lösung mit dem Ion 1, rechts davon eine solche mit dem Ion 2; es sei dabei R_1 R_2 angenommen, so daß mit dem Ion 1 ein osmotischer Wasserstrom fließt. Ferner legen wir ein Druckgefälle in Richtung von der Lösung 1 zur Lösung 2 an. Damit fließt in gleicher Richtung mit dem Osmosestrom noch ein durch das Druckgefälle erzeugter Wasserstrom (Druckstrom) und verstärkt den ersten. Vertauschen wir nun die beiden Lösungen 1 und 2, dann fließt der Osmosestrom in entgegengesetzter Richtung und entgegen dem Druckstrom. Der Wasserstrom wird damit kleiner und gleichzeitig auch dessen Rückwirkung auf den Ionenstrom. Diese Wirkung kommt im zweiten Koeffizienten R_1-R_2/R_1c_1+R_2c_2 der Formel zum Ausdruck, der einen echten Onsagerkoeffizienten (15) darstellt, der auch in der Formel für den W a s s e r s t r o m auftritt.

Bei der Übertragung dieser Vorstellung auf den nichtstationären Zustand muß man bei der Betrachtung des osmotischen Gefälles $d\mu_L/dc_1$ beginnen. Liegt kein solches vor, wie es z. B. beim Isotopenaustausch der Fall ist, dann laufen Hin- und Rückreaktion mit derselben Geschwindigkeit ab.

Existiert aber ein solches osmotisches Gefälle, dann fließt in dessen Richtung ein zusätzlicher Wasserstrom, der gemäß der Formel (2.39) den Ionenstrom verstärkt oder abschwächt.

Die maßgebliche Größe, die wir zu einer solchen Aussage benötigen, ist der Differentialquotient $\partial \ln a_w / \partial c_i$, also die Änderung des Logarithmus der Wasseraktivität mit der ionischen Zusammensetzung. Dazu ist zunächst erforderlich, die Wasseraktivität als Funktion der aufgenommenen Mole Wasser und der ionischen Beladung zu kennen, also die Abhängigkeit vom Molenbruch. Derartige Messungen sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Erst wenn solche vorliegen, kann die oben dargelegte Theorie weitergeführt werden.

Im vorliegendem Fall könnte man nun daran denken, den Wassertransport und die damit verbundene Quellung auszuschalten. Auf direktem Wege dürfte dies wohl nicht zu erreichen sein, doch könnten unter Umständen Fälle existieren, wo mit absoluter Sicherheit ein Wassertransport auszuschliessen ist. Das wäre dann der Fall, wenn die Wasseraufnahme als Funktion der ionischen Zusammensetzung ein Maximum oder ein Minimum durchläuft. Wenn es gelingen würde, ein solches System zu finden, so hätte man damit ein experimentum crucis für die oben dargelegte Hypothese gefunden. Deshalb soll bei den vorliegenden Untersuchungen ein besonderes Augenmerk auf die Auffindung solcher Systeme gelegt werden.

3. Experimente

3.1 Struktur, Bezeichnung und chemischer Aufbau der verwendeten Ionenaustauscherharze

Für alle Quellungsversuche, die von uns durchgeführt wurden, verwendeten wir ausschließlich Kunstharzionenaustauscher der Fa. Bayer Leverkusen vom Typ S 100 in Kugelform.

Diese Kunstharzionenaustauscher S 100 werden in einem sog. Perlpolymerisationsverfahren hergestellt. Dieses Verfahren verleiht den Ionenaustauschern eine Kugelform, deren Radius variierbar ist, und macht die Austauscherkugeln gegen mechanische Einflüsse resistenter.

Als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Polystyrolsulfonsäure dient reines Styrol (16). Dieses Styrol wird zu linearen Ketten zusammengefügt (Polymerisation). Gibt man nun Divinylbenzol (DVB) dazu, so erreicht man eine Vernetzung des Austauschers zu einem räumlichen Gebilde. Man behandelt nun den polymerisierten und vernetzten Stoff mit konzentrierter Schwefelsäure. Damit baut man in diesen Stoff, der für den Ionenaustausch noch unbrauchbar war, die sog. aktiven SO_3^- - Gruppen ein. An diesen SO_3^- - Gruppen können sich jetzt positive Ionen anlagern. An diesen SO_3^- - Gruppen findet der eigentliche Ionenaustausch statt. Die Anzahl der SO_3^- - Gruppen bezogen auf das Gewicht des trockenen Austauschers gibt die Kapazität bzw. den Beladungswert des Austauschers an. Man gibt deshalb den Beladungswert dieses

Austauschers in mval/gr an. Es gibt noch die sog. volumenbezogene Austauschkapazität in mval/ml.

Durch die Variierung der DVB - Menge ist es möglich, Austauscher verschiedener Vernetzung herzustellen. Durch Zugabe von Toluol, Heptan oder Terapin erhält man einen porösen Austauscher. Dieser Zusatz von Toluol, Heptan oder Terapin führt zur Porenbildung im Austauscher. Der poröse Austauscher unterscheidet sich auch im Aussehen von den unporösen. Letztere sind undurchsichtig und zeigen mit zunehmender Wassersättigung Opaleszenzeigenschaften.

Es sei an dieser Stelle eine Angabe über die Nomenklatur der von uns verwendeten Austauscher gemacht:

Z. B. Lewatit S 100/25/50 H

bedeutet:

Lewatit S 100 Austauscher, 25% vernetzt (Molprozente) 50% porös, mit H^+ - Ionen beladen.

Allgemein bedeutet:

1. S 100 Austauschertyp
2. Die Zahl, die zwischen den beiden Schrägstrichen steht, gibt die Vernetzung in % an.
3. Die Zahl, die rechts vom zweiten Schrästrich steht, gibt die Porosität in % an.
4. Der oder die Buchstaben am Schluß des Ausdruckes geben die Beladungsform des Austauschers an.

3.2 Die Sorptionsisotherme

Unter Sorption versteht man einen Oberbegriff, der die Vorgänge der Adsorption und Absorption zusammenfaßt oder kurz gesagt: jegliche Bindung von Flüssigkeiten und Gasen an einen festen Stoff, die dabei eine Dampfdruckerniedrigung bewirkt. Die Umkehrung der Adsorption ist die Desorption.

Bringt man nun, wie eingangs erwähnt, einen trockenen und geeignet vorbehandelten Austauscher in eine Umgebung von bestimmter Feuchte a_w ($a_w = f(T)$), so sorbiert dieser solange Wasser, bis der Partialdruck des Wassers in der Probe gleich dem Partialdruck des Wassers in der Umgebung ist. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich mit einer bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Geschwindigkeit ein. Der Wert des Gleichgewichtszustandes ist aber wiederum temperaturabhängig.

Trägt man nun die Anzahl der Mole Wasser, die pro Val Austauscher unter Konstanthaltung der Temperatur sorbiert werden, als Funktion der Feuchte a_w in einem Cartesischen Koordinatensystem auf, so erhält man eine sog. Sorptionsisotherme $n = f(a_w)$. $a_w = (p/p_o)_T$ ist definiert als das Verhältnis des Wasserdampfdruckes der Lösung zum Sättigungsdruck des Wassers.

Die Anzahl der Mole Wasser pro Val Austauscher errechnet sich aus der Formel

$$n\left(\frac{\text{mol } H_2O}{\text{val Aust}}\right) = \frac{m - m_o}{m_o} \frac{1000}{M \cdot BLW} = \tag{3.2.1}$$

$$= \left(\frac{m}{m_o} - 1\right) \frac{1000}{M \cdot BLW}$$

Darin bedeuten:

m (mg)= Gewicht der gequollenen, sich im Gleichgewicht mit der Umgebung befindlichen Probe

m_o(mg)= Gewicht der trockenen Probe

M(g) = Molekulargewicht des Lösungsmittels

BLW (mval/g)= Beladungswert (Kapazität) der Probe pro Gramm.

Dabei ist für die eindeutige Angabe von n zu beachten, bei welcher Temperatur die Größe n gemessen wurde. Alle unsere Sorptions-, Kinetik- und Diffusionsmessungen sind bei einer Temperatur von 25°C ± 0,05°C durchgeführt worden.

3.3. Vollquellung

Ein großer Teil der Untersuchungen an Ionenaustauschern sind Experimente, bei denen sich der Austauscher in oder in Berührung mit wässrigen Lösungen befindet (z. B. Diffusions- und Osmoseuntersuchungen). Es ist daher für die Erklärung der Experimente von Bedeutung, den sog. Vollquellungswert $a_w = 1.000$ d. h. 100% Feuchte eines Austauschers zu kennen. Dieser Vollquellungswert war nicht mit unserem Versuchsaufbau, der nur Werte bis $a_w = 0,98$ lieferte, direkt meßbar. Den Vollquellungswert bestimmten wir durch Extrapolation der gemessenen Isotherme auf $a_w = 1$. Über den Fehler, den dieses Verfahren mit sich bringt, sind wir uns vollauf im Klaren. Wir zogen aber dennoch unser Extrapolationsverfahren der Kugelfallmethode (17) vor; denn es war, um Aussagen über den Quellungsdruck und osmotischen Umkehrpunkt machen zu können, nötig, den gesamten Verlauf der

Isotherme von $a_w = 0$ bis $a_w = 1$ zu kennen. Wir haben einen Vergleich zwischen unserer Extrapolationsmethode und der Kugelfallmethode, die den Vollquellungswert liefert, angestellt (Kapitel 3.11). Wie wir sahen, führten beide Methoden beim Austauscher S 100/25/00 innerhalb der Fehlerquellen zu übereinstimmenden Ergebnissen.

3.4 Verwendete Austauschertypen

Es wurden von uns an folgenden Austauschertypen und Systemen Sorptionsisothermen aufgenommen.

Austauschertyp	System	Beladungsform $\frac{A}{H}$					Korngröße
PSS	Li/H	0,0	0,23	0,4	0,7	1,0	Flüssig
S 100/7,5/00	"	0,0 1,0	0,2	0,5	0,7	0,92	0,3 - 0,8
S 100/10/00	"	0,0 1,0	0,2	0,4	0,6	0,8	"
S 100/25/00	"	0,0 1,0	0,3	0,54	0,7	0,78	"
S 100/7,5/25	"	0,0	0,1	0,5	0,8	1,0	"
S 100/10/25	"	0,0	0,3	0,56	1,0		"
S 100/25/25	"	0,0	0,17	0,35	0,76	1,0	"
S 100/7,5/50	"	0,0	0,11	1,0			"
S 100/10/50	"	0,0	1,0				"
S 100/25/50	"	0,0 1,0	0,25	0,47	0,63	0,73	"
S 100/10/00	K / H	0,0	0,3	0,6	0,8	1,0	"
S 100/10/00	Na/H	0,0	0,25	0,45	0,67	1,0	"
Membran	Li/H	0,0 1,0	0,24	0,48	0,68	0,85	Fläche der M. 1 cm^2
Membran	K / H	0,0	0,41	1,0			"
Membran	Na/ H	0,0	0,65	1,0			"

3.5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Auf die Vorbereitung der Austauscherproben wurde große Sorgfalt verwendet; denn wie bekannt ist, führen z. B. starkes Trocknen oder starkes Erhitzen zu irreversiblen Störungen im Austauscher. Dieser Austauscher zeigt folglich andere physikalische oder chemische Eigenschaften. Es lassen sich hier keine einwandfreien, reproduzierbaren Ergebnisse erzielen.

Wir haben deshalb jede "Gewaltanwendung" am Austauscher vermieden und haben alle Austauscherproben in einem systematischen, für jeden Austauschertyp gleichen Arbeitsgang vorbereitet.

Wir entnahmen unsere Austauscherproben in der gewünschten Menge den Vorratsbehältern, in denen der Austauscher feucht aufbewahrt wurde, reinigten sie von etwaigen Unreinheiten und brachten sie in eine Glasfritte. Hierin wurde der Austauscher mehrmals mit 1 nHCl und 1 nNaCl umgeladen (sog. Einfahren). Ein Aussieben war für die Isothermenmessung nicht nötig. Danach brachten wir den Austauscher in die von uns festgesetzte Beladungsform. Nach kräftigem Durchwaschen brachten wir die Probe in einen Exsiccator und bewahrten sie dort bei einer Feuchte von $a_w = 0{,}58$ über $NaBr + 2\ H_2O$ auf, bis sie zur Messung benötigt wurden. Damit hatten wir für alle Messungen denselben Ausgangszustand. Die Feuchte $a_w = 0{,}58$ wurde gewählt, da sie ungefähr der Luftfeuchte im Labor entsprach. Dadurch war es möglich, immer ungefähr gleiche Probenmengen für jede Messung einzuwiegen.

Parallel zu diesem Arbeitsgang nahmen wir von den gleichen Proben die sog. Selektivitätskurve bzw. den Verteilungskoeffizienten auf.

3.6 Die Selektivitätskurve

Unter der Selektivitätskurve verstehen wir:

$$\frac{\delta_i^A}{\delta_k^A} = f\left(\delta_i^L\right) \qquad (3.6.1)$$

$\delta_{i,k}^A$ ist der Molenbruch im Austauscher

$\delta_{i,k}^L$ ist der Molenbruch in der Lösung

Der Molenbruch ist definiert:

$$\delta_i = \frac{c_i}{\sum_i c_i} \qquad (3.6.2)$$

Die Selektivitätskurve gibt also an, für welche Ionensorte der Austauscher selektiv ist. Sie gibt an, in welchen Mengen sich ein bestimmtes Ion im Austauscher bei definierter Außenlösung anreichert. Man muß noch anführen, daß die Selektivität auch noch eine Funktion der Normalität der Lösung ist (8).
Für alle unsere Versuche verwendeten wir 1 n - Lösungen.
Zu jedem Selektivitätskoeffizienten läßt sich der absolute Gleichgewichtskoeffizient K berechnen.

Er ist definiert als:

$$K = \frac{\delta_1^A \cdot \delta_2^L}{\delta_1^L \cdot \delta_2^A} \qquad (3.6.3)$$

Diese Größe ist nicht mit dem thermodynamischen Gleichgewichtskoeffizienten $\overline{K}$ identisch. Bei diesen stehen anstelle der Molenbrüche δ die Aktivitäten a_i. In diesem Fall wird $\overline{K} = 1$.

$$\overline{K} = \frac{a_1^A}{a_1^L} \cdot \frac{a_2^L}{a_2^A} = 1$$

Die folgenden Diagramme 1-9 zeigen die Selektivitätskurven und Gleichgewichtskoeffizienten der verwendeten Lewatit S100 Austauschertypen und der gewählten Systeme. In Tabelle 1-9 sind die zugehörigen δ,K,ln K-Werte tabellarisch erfaßt.

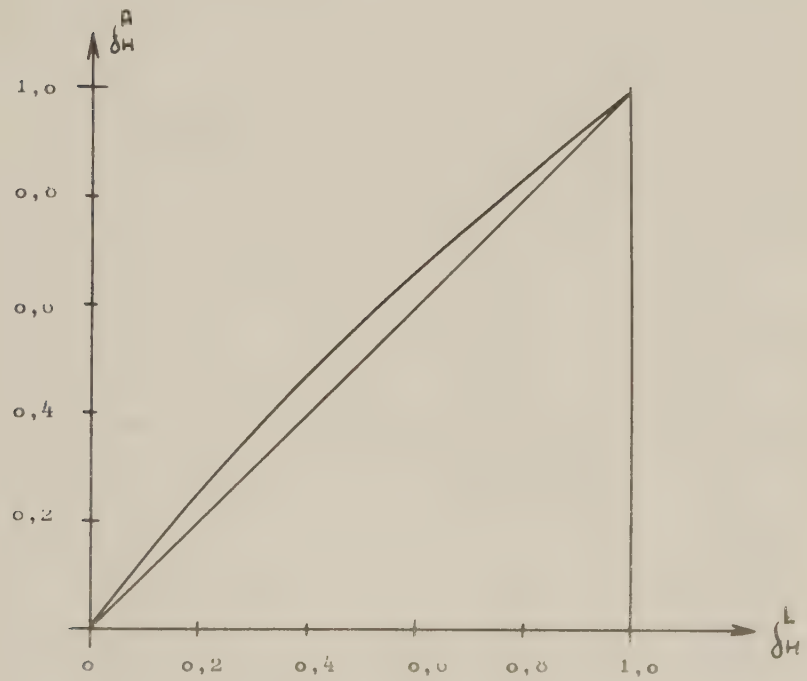
Tabelle 1-3: Selektivitätskurven für die Austauscher S1oo/

System Li/H c = 1n

δ_H^L	δ_{Li}^L	δ_H^A	δ_{Li}^A	K	ln K	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,155	o,845	o,2o2	o,798	1,37	o,314	
o,435	o,565	o,5oo	o,5oo	1,3o	o,262	7,5/oo
o,644	o,356	o,697	o,3o3	1,27	o,239	
o,895	o,1o5	o,919	o,o81	1,33	o,285	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,155	o,845	o,2oo	o,8oo	1,36	o,3o8	
o,435	o,565	o,5oo	o,5oo	1,3o	o,262	1o/oo
o,644	o,356	o,7oo	o,3oo	1,29	o,255	
o,878	o,122	o,9oo	o,1oo	1,o3	o,o3o	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,155	o,845	o,292	o,7o8	2,25	o,81o	
o,435	o,565	o,536	o,464	1,5o	o,4o5	25/oo
o,754	o,246	o,776	o,224	1,15	o,139	
o,872	o,128	o,89o	o,11o	1,o8	o,o77	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	

Diagramm 1: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S1oo/7,5/oo System L1/H



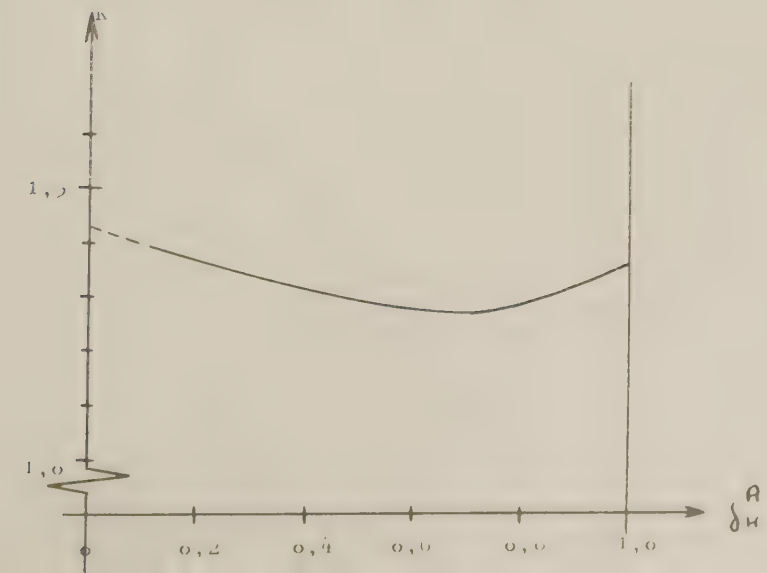
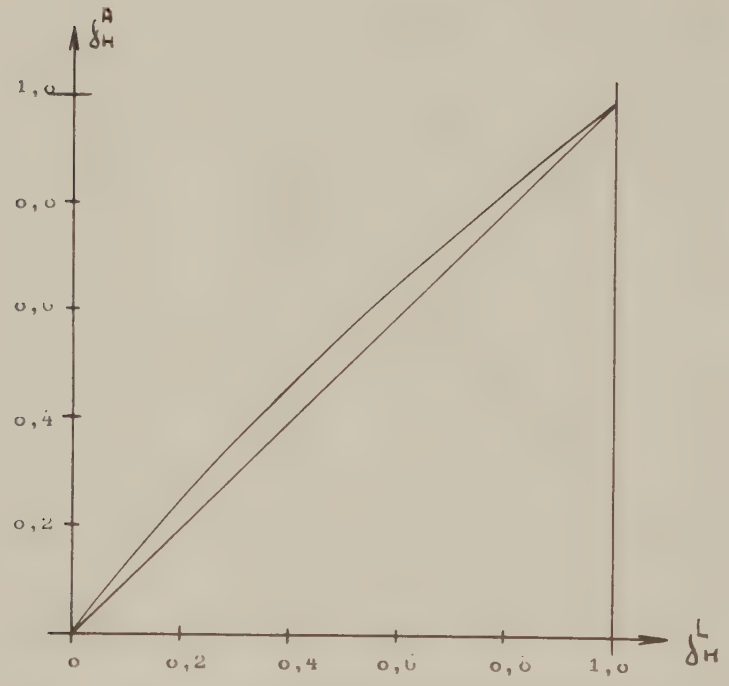


Diagramm 2: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizienz

Austauscher: S1oo/1o/oo System Li/H



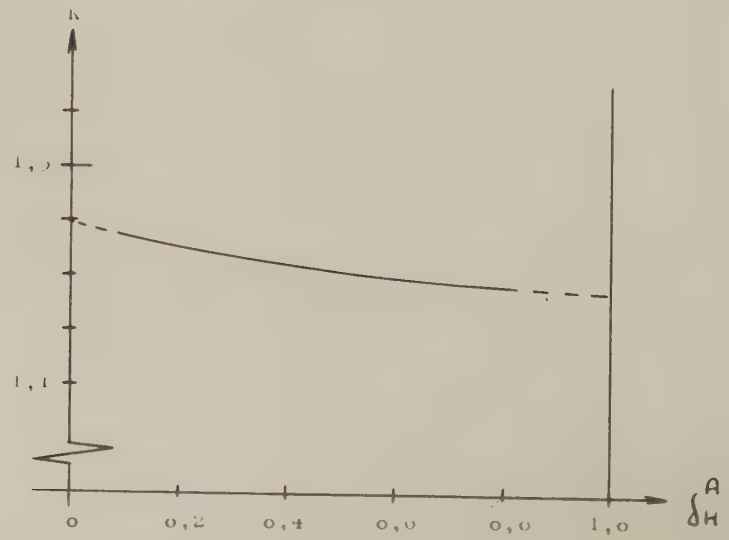
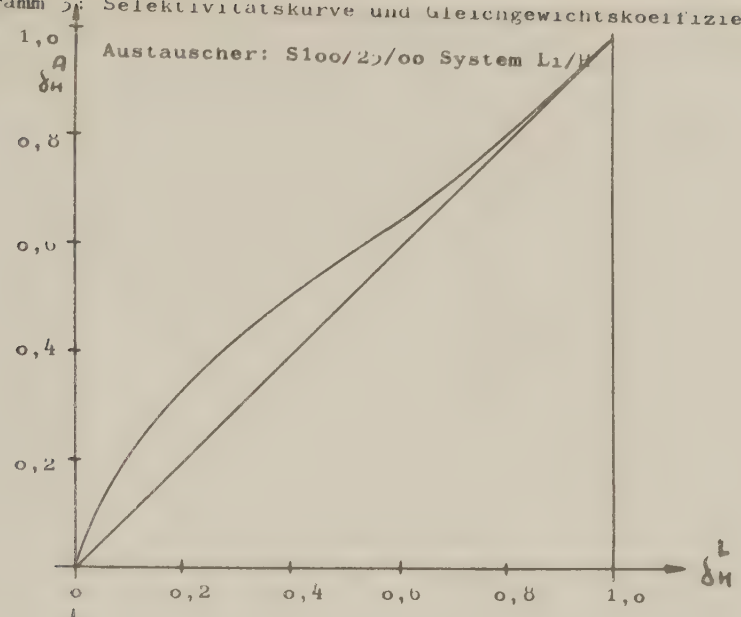


Diagramm 5: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient



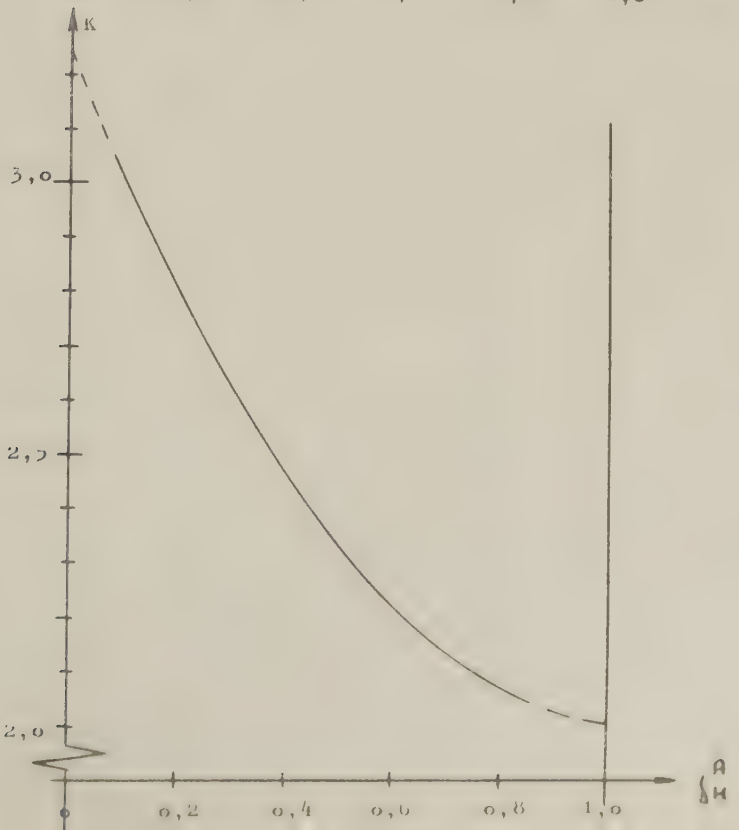


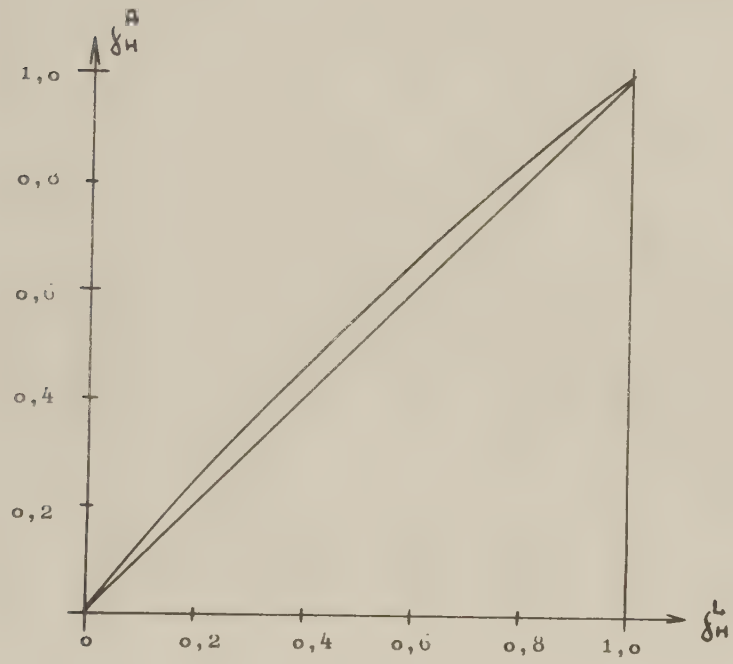
Tabelle 4-6: Selektivitätskurven für die Austauscher S1oo

System Li/H c = 1n

δ_H^L	δ_L^L	δ_H^A	δ_L^A	K	ln K	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,o75	o,925	o,1o9	o,891	1,51	o,412	
o,24o	o,76o	o,31o	o,69o	1,43	o,356	
o,536	o,544	o,575	o,425	1,37	o,316	
o,757	o,243	o,795	o,2o5	1,24	o,214	7,5/25
o,9oo	o,1oo	o,917	o,o83	1,23	o,2o7	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,1oo	o,9oo	o,15o	o,85o	1,59	o,462	
o,24o	o,76o	o,286	o,714	1,27	o,234	
o,4oo	o,6oo	o,44o	o,56o	1,18	o,165	
o,7oo	o,3oo	o,69o	o,31o	o,95	-o,o51	1o/25
o,9oo	o,1oo	o,867	o,133	o,65	-o,43o	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	.--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,155	o,845	o,271	o,729	2,o2	o,7o3	
o,332	o,668	o,438	o,562	1,57	o,451	
o,536	o,464	o,592	o,4o8	1,25	o,223	
o,757	o,243	o,764	o,236	1,o4	o,o39	25/25
o,9oo	o,1oo	o,897	o,1o3	o,97	-o,o3o	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	

Diagramm 4: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S1oo/7,5/25 System Li/H



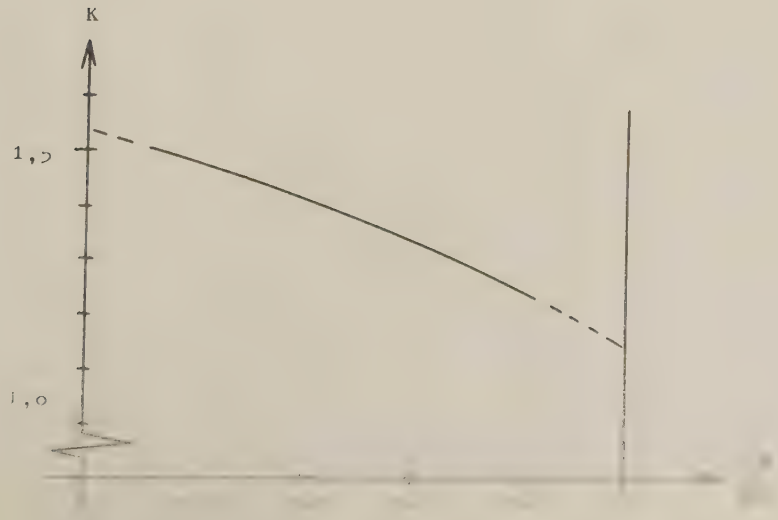
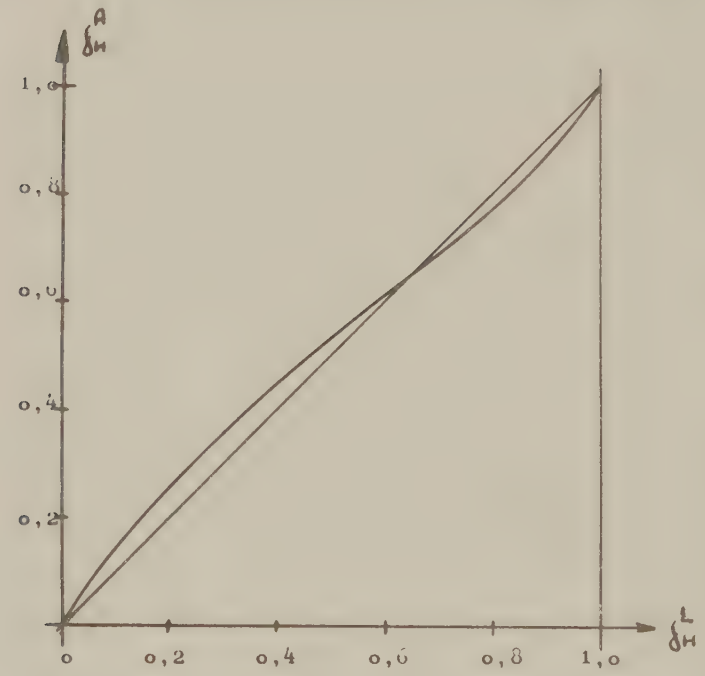


Diagramm 5: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: Sloo/1o/25 System Li/H



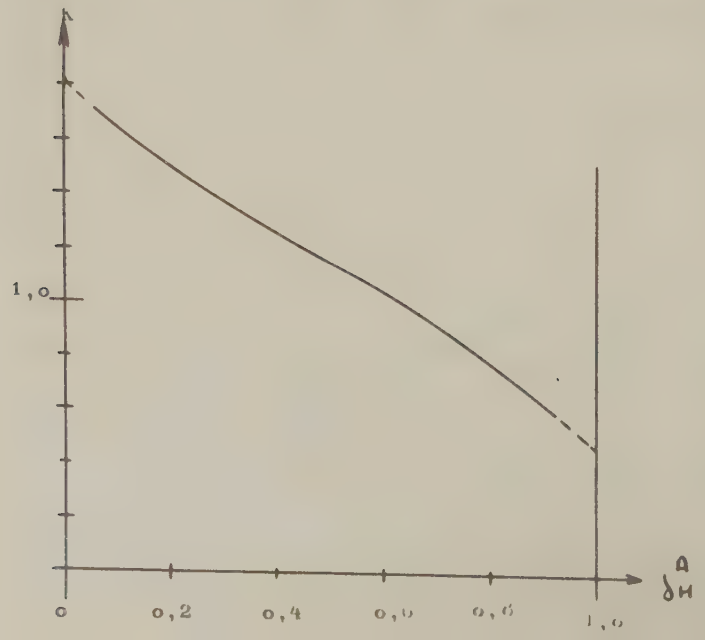
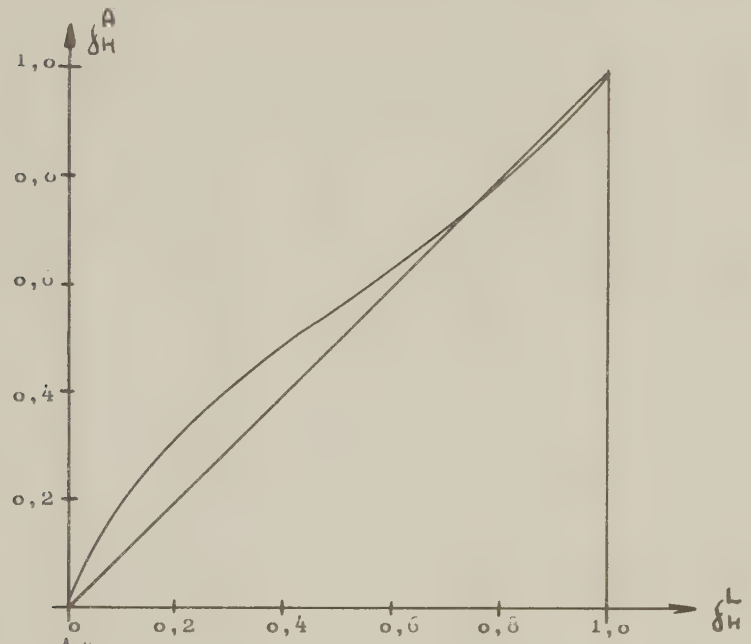


Diagramm 6: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S1oo/25/25 System Li/H



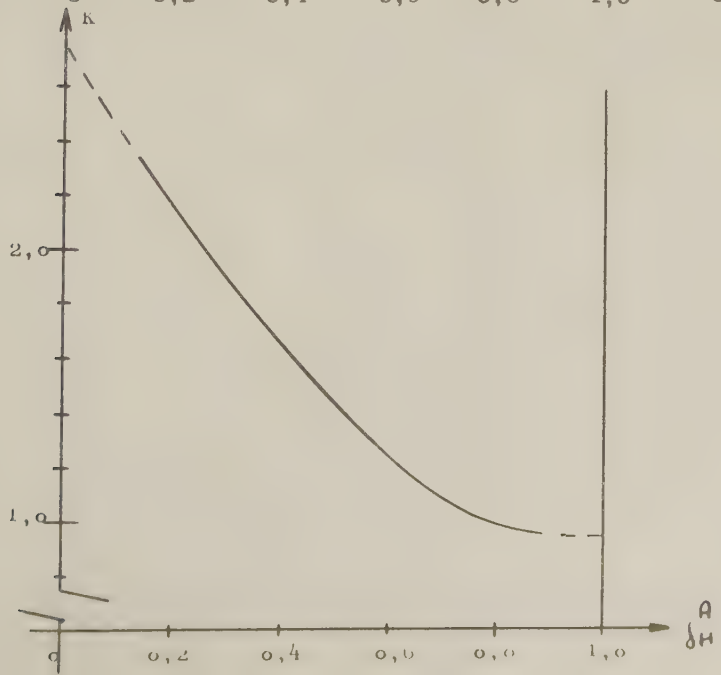


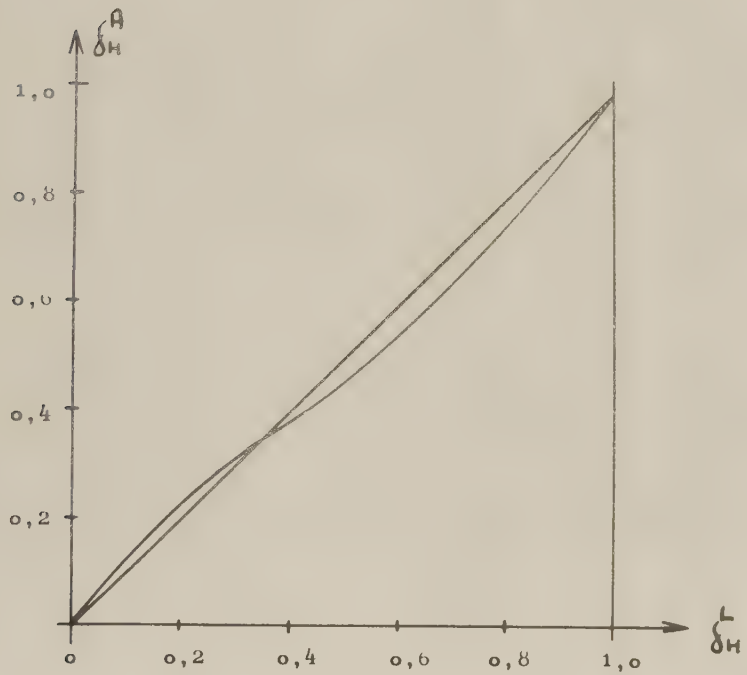
Tabelle 7-9: Selektivitätskurven für die Austauscher S1oo

System Li/H c = 1n

δ_H^L	δ_{Li}^L	δ_H^A	δ_{Li}^A	K	ln K	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,1oo	o,9oo	o,11o	o,89o	1,11	o,1o3	
o,33o	o,67o	o,33o	o,67o	1,oo	o,ooo	
o,6oo	o,4oo	o,54o	o,46o	o,78	-o,248	7,5/5o
o,9oo	o,1oo	o,88o	o,12o	o,82	-o,198	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,o71	o,929	o,1oo	o,9oo	1,45	o,371	
o,18o	o,82o	o,21o	o,79o	1,21	o,19o	
o,33o	o,67o	o,345	o,655	1,o7	o,o68	
o,6oo	o,4oo	o,57o	o,43o	o,89	-o,116	1o/5o
o,8oo	o,2oo	o,785	o,215	o,91	-o,o94	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	
o,ooo	1,ooo	o,ooo	1,ooo	--	--	
o,155	o,845	o,25o	o,75o	1,82	o,598	
o,435	o,565	o,472	o,528	1,16	o,148	
o,644	o,356	o,634	o,366	o,96	-o,4o7	25/5o
o,895	o,1o5	o,877	o,123	o,84	-o,174	
1,ooo	o,ooo	1,ooo	o,ooo	--	--	

Diagramm 7: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S100/7,5/50 System Li/H



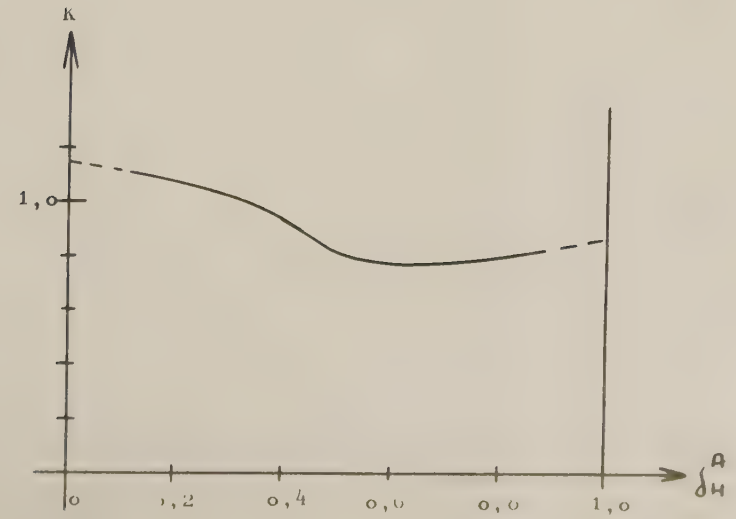
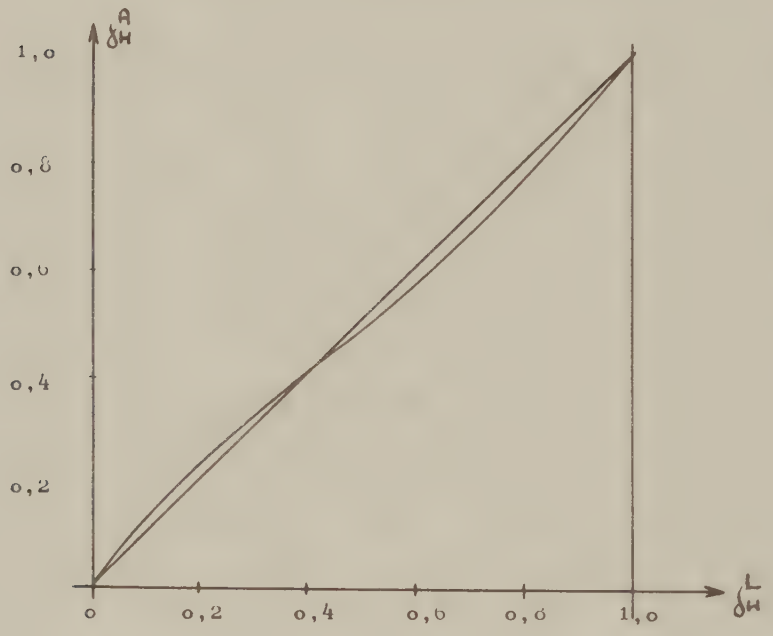


Diagramm 6: Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S1oo/1o/5o System L1/H



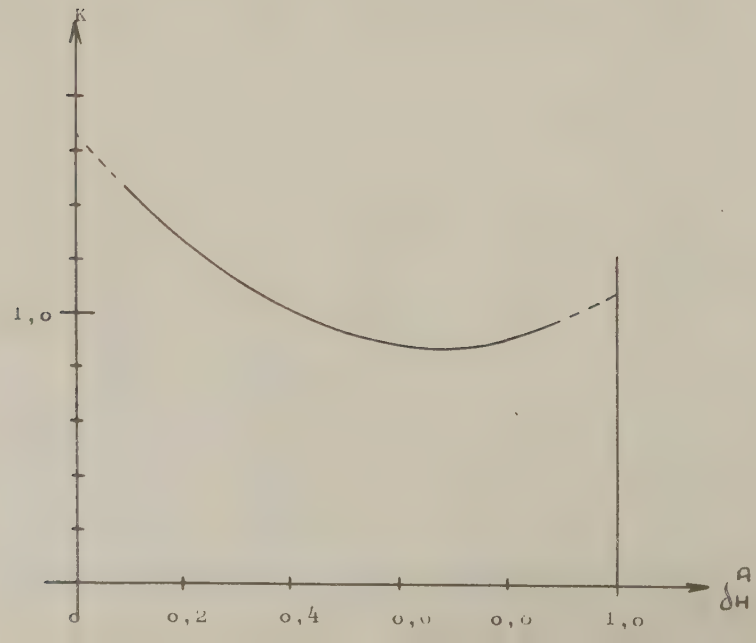
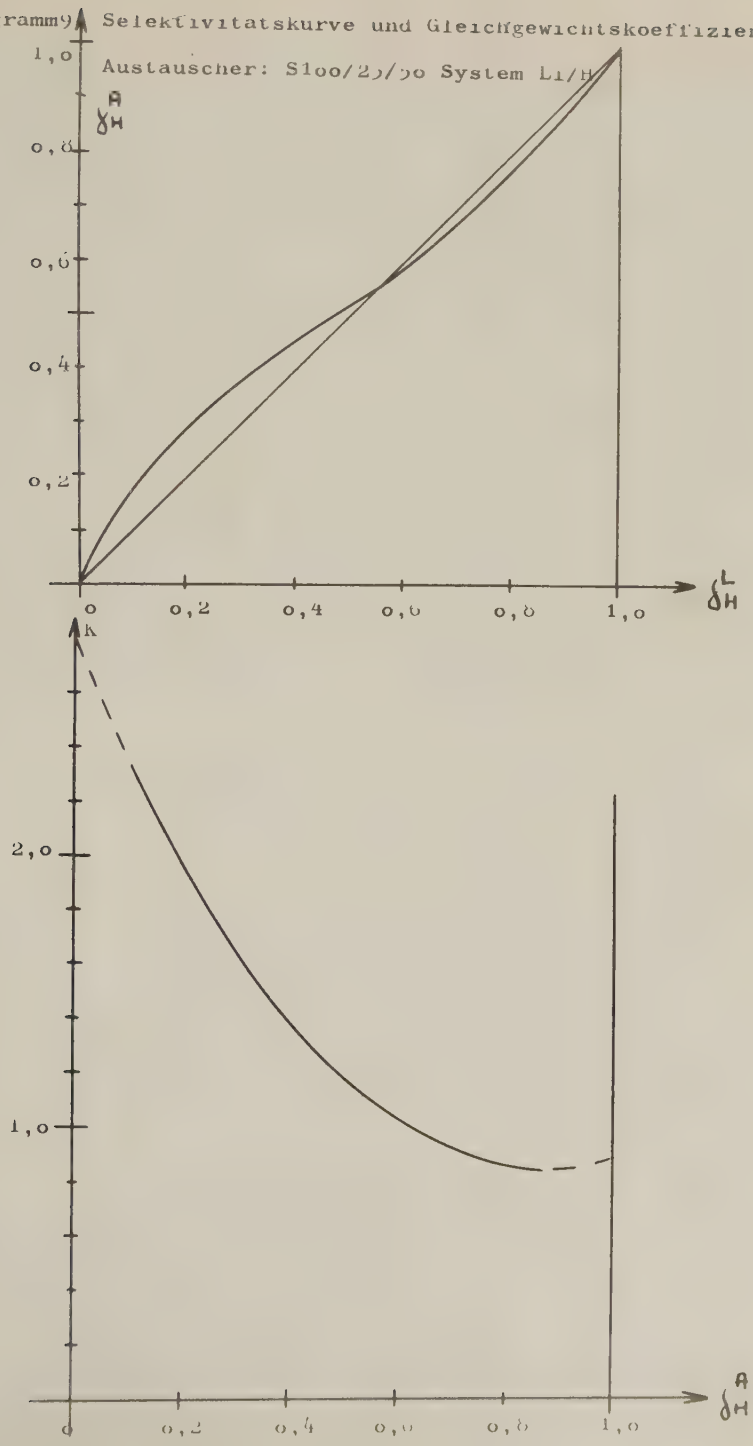


Diagramm9 Selektivitätskurve und Gleichgewichtskoeffizient

Austauscher: S100/25/50 System Li/H



3.7 Der Beladungswert

Zur genauen Bestimmung der Anzahl Mole Wasser, die von der Probe sorbiert werden, ist die Kenntnis des exakten Wertes der Kapazität in mval/gr nötig.

Bei der Beladungswertbestimmung gingen wir auf folgende Art vor: Eine bestimmte Menge gereinigten, eingefahrenen und mit Wasserstoffionen beladenen Austauschers titrierten wir mit KOH auf den Neutralpunkt. Damit war die Kapazität dieser Menge in mval bekannt. Diese Probe beluden wir sodann wieder mit H^+-Ionen, brachten sie auf das Wägeschälchen und trockneten sie in unserer Wägeapparatur über Phosphorpentoxyd P_2O_5 bei voller Pumpenleistung bei einer Temperatur von 25°C. Während des Trocknungsvorganges konnten wir die Gewichtsabnahme als Funktion der Zeit beobachten.

Gewichtskonstanz stellte sich meist nach 72 - 96 Stunden ein. Auf Grund der hohen Genauigkeit der Wägeapparatur war es möglich, auch bei geringen Einwaagen mit sehr geringen Fehlern behaftete Trockengewichte zu erhalten.

Bei bisherigen Methoden zur Trockengewichtsbestimmung wurde die Probe im Ofen eine bestimmte Zeit getrocknet und dann an der Luft gewogen. Da aber der Austauscher hydrophil ist, versucht er Wasser aus der Umgebung an sich zu reißen und nimmt also, da im Labor eine Luftfeuchte von ungefähr 50% herrscht, bei der Wägung an Gewicht zu. Man mißt also einen zu hohen Trockenwert. Diese Gewichtszunahme wird bei unserer Methode vermieden. Ein Vorteil der Ofentrocknung besteht jedoch darin, daß man große Mengen Austauscher nehmen kann und somit den relativen Fehler verringern kann. Wir wählten jedoch die erstere Methode, da sie

auf Grund der hohen Genauigkeit der Waage Werte des BLW liefert, die, läßt man die Gewichtszunahme bei der zweiten Methode außer Acht, in der Genauigkeit in etwa mit der zweiten Methode übereinstimmten; d. h. die erste Methode ist, absolut gesehen, exakter, da der Fehler der zweiten Methode, der durch die Gewichtszunahme an der Luft verursacht wird, schwer abschätzbar ist.

Aus den obigen Messungen läßt sich nun der BLW in der Wasserstofform bestimmen:

$$BLW_H = \frac{(\text{mval } H^+)\ \text{Kapazität}}{\text{Gewicht des trock. Aust.}} \qquad (3.7.1)$$

Die Beladungswerte der Na^+-, K^+- und Li^+ - beladenen Austauscher errechneten wir nach der Formel

$$BLW_{Ion} = \frac{BLW_H}{1 + BLW_H \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\text{Äquiv}}$$

Darin bedeuten:

BLW_{Ion} = Beladungswert in der gesuchten Form. Z. B. Na

BLW_H = Beladungswert in der Wasserstofform

ΔÄquiv = Differenz der Äquivalentgewichte zwischen der gesuchten Ionen- und der Wasserstofform.

Die Beladungswerte der gemischt-beladenen Formen bestimmten wir durch lineare Interpolation zwischen den Reinformen.

In der nachstehenden Tabelle 10 sind die Beladungswerte der verwendeten Austauschertypen und Beladungsformen angegeben. Dabei ist zu erkennen, daß der BLW mit steigender Vernetzung abnimmt.

Ferner sind in der Tabelle 10 die Werte des Ausdruckes

$$f = \frac{1000}{18 \cdot BLW} \qquad (3.7.3)$$

angegeben. Dadurch ergibt sich für die Formel (3.2.1) folgender Ausdruck:

$$n = \left(\frac{m}{m_o} - 1\right) f \qquad (3.7.4)$$

Tabelle 10

Beladungs- und f-Werte der verwendeten Austauschertypen in der Wasserstofform.

Typ	BLW (mval/g)	f
PSS	6,35	8,74
S100/7,5/00	5,17	10,735
S100/10/00	5,15	10,777
S100/25/00	4,83	11,491
S100/7,5/25	5,06	10,968
S100/10/25	4,91	11,303
S100/25/25	4,80	11,563
S100/7,5/50	4,98	11,145
S100/10/50	4,88	11,373
S100/25/50	4,23	13,121

3.8 Herstellung einer Wasserdampfatmosphäre bestimmter Feuchte

Eine gesättigte Lösung befindet sich bei einer bestimmten Temperatur mit einem für sie charakteristischen Dampfdruck p der Gasphase im Gleichgewicht. Die Wasseraktivität a_w der gesättigten Lösung ergibt sich zu

$$a_w = (p/p_o)_{T=25^oC} \qquad (3.8.1)$$

p_o ist der Partialdruck des Wassers bei einer bestimmten Temperatur. a_w durchläuft dabei die Werte $o \leq a_w \leq 1$; $a_w = 1$ entspricht einer Feuchte 100%. Tabelle 11 gibt eine Zusammenstellung der von uns verwendeten gesättigten Lösung mit ihren a_w-Werten für $T = 25^oC$ an. Diese Werte wurden der Arbeit von R. H. Stokes und R. A. Robinson (18) entnommen.

Tabelle 11

a_w	gesättigte Lösung von	$T = 25^oC$
0,1105	LiCl H_2O	$- \ln a_w = 2,198$
0,3300	$MgCl_2$ 6 H_2O	= 1,109
0,4276	K_2CO_3 2 H_2O	= 0,849
0,5770	NaBr 2 H_2O	= 0,640
0,7083	$SrCl_2$ 6 H_2O	= 0,345
0,8426	KCl	= 0,171
0,9248	KNO_3	= 0,078
0,9800	K_2CrO_7	= 0,020

3.9 Wäge- und Sorptionsapparatur

Die Versuchsapparatur bestand aus einer Sartorius-Mikrowaage als Kernstück der Apparatur, einer Vakuumanlage, einer Thermostatiereinrichtung und einem Schreiber.

3.9.1 Mikrowaage

Bei der von uns verwendeten Mikrowaage handelt es sich um eine elektronische Mikrowaage der Fa. Sartorius Göttingen der Baureihe 4100 (19).

Unter elektronischer Waage verstehen wir eine Waage mit elektronischer Meßwertumwandlung. Die Meßwertumwandlung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bei dem hier zu beschreibenden Gerät wird nach dem Prinzip der selbsttätigen Kompensation gearbeitet.

Abbildung 3 zeigt das Drehspulsystem der Waage, das zur Erzeugung eines Kompensationsmomentes dient. An der Spule (Abb. 4) sitzt der Quarzbalken (5) der Waage. Der bewegliche Teil (1) hängt an Torsionbändern, über die der Strom zugeführt wird. Auf einem feststehenden Träger (3) sitzen die Spulen (4) durch die ein hochfrequenter Wechselstrom $\sim 5.10^2$ KHz fließt.

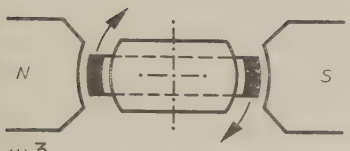


Abb 3

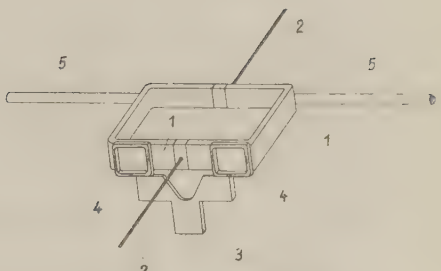


Abb. 4 1 Drehspule
2 Achse der Torsionsband-aufhängung
3 ortsfester Träger (von 4)
4 Wechselstromfeldspule
5 Waagebalken

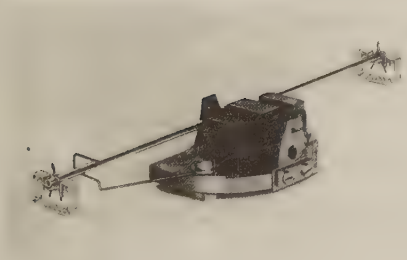


Abb. 5

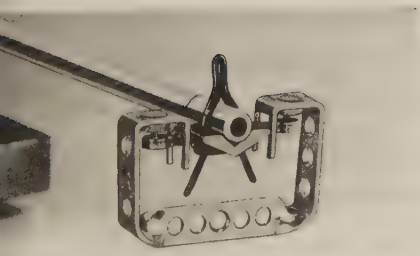
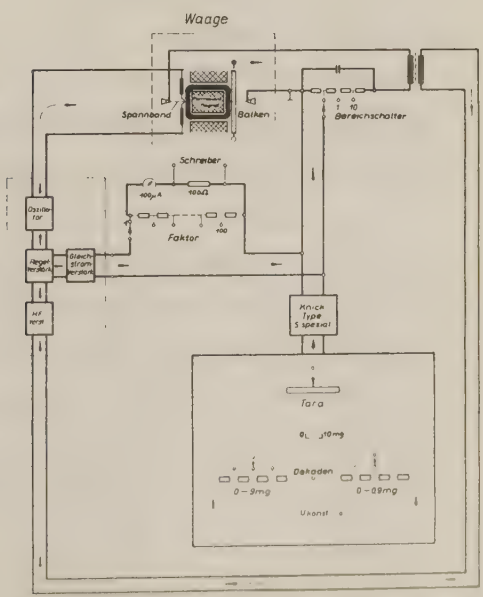


Abb 7



Erfolgt durch eine Gewichtsänderung eine Auslenkung des Balkens, so wird in der Spule (1) ein Signal erzeugt, das, im Steuergerät verstärkt, phasengleichgerichtet und wieder verstärkt über die Torsionsbänder (2) zurückkehrt und die Auslenkung kompensiert. Der hierzu notwendige Strom ist ein direktes Maß für die Gewichtsänderung. Diese kann am Zeigerinstrument direkt abgelesen oder durch einen Schreiber aufgezeichnet werden. Die Abbildung 5 zeigt ein ausgebautes Wägesystem. Die Dämpfung der Kompensation erfolgt über ein R C - Glied. Die gesamte Anordnung der Waage und des Verstärkers ist in Abbildung 6 als Blockschaltbild dargestellt. Man kann mit der elektronischen Meßeinrichtung den Wägebereich, die elektrischen Taren und die Empfindlichkeit der Waage variieren. Die Gehänge der Waage bestehen aus Saphirkalotten auf Diamantspitzen (Abb. 7). Die Waage hat eine Genauigkeit von $\pm 10^{-6}$g.

Um die Anzahl der sorbierten Mole Wasser H_2O bestimmen zu können, muß man das Gewicht des feuchten Austauschers m, das Trockengewicht m_o und den Beladungswert BLW experimentell ermitteln. Dazu wurde von uns folgende Versuchsanordnung aufgebaut. Die Abbildung 8 zeigt die Lastseite der Versuchsapparatur, die vollkommen aus Glas gefertigt war.

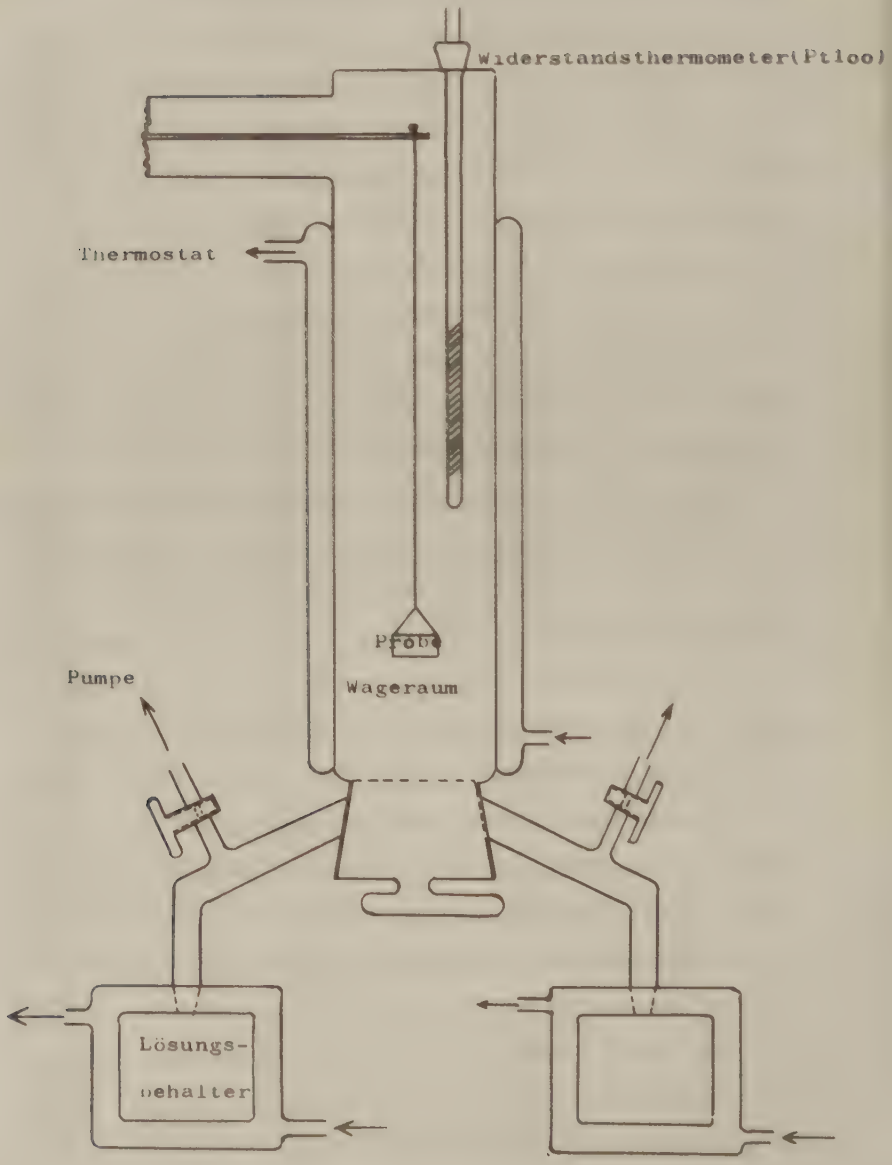
Der, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, vorbehandelte Austauscher wurde in das Wägeschälchen auf der Lastseite der austarierten Mikrowaage gebracht. Das Gewicht der Einwaage wurde dem Meßbereich der Waage angepaßt. Wie bekannt, sind sowohl die Wasseraufnahme des Austauschers als auch der Partialdruck der Lösungen in starkem Maße temperaturabhängig. Deshalb

war es notwendig, sehr gut zu thermostatieren.

Zu diesem Zwecke haben wir die Glasstutzen sowohl auf der Last- als auch auf der Taraseite doppelwandig ausgeführt und mit Wasser thermostatiert. Um äußere Temperaturschwankungen noch besser vom Wägeraum - unter Wägeraum ist der Innenraum der Glasapparatur zu verstehen - abzuhalten, bauten wir die gesamte Versuchsapparatur in eine Klimakammer ein. Es konnte somit eine Temperaturkonstanz von optimal $\pm$ 0,05°C erreicht werden. Die Temperaturmessung im Wägeraum erfolgte mit einem zu einer Brückenschaltung angeordnetem Platinwiderstandsthermometer.

Wie aus Abbildung 8 erkennbar, waren mit dem Wägeraum zwei ebenfalls gut thermostatierte Behälter verbunden, in denen sich die die Wasserdampfatmosphäre definierter Feuchte schaffenden Lösungen in Reagenzgläsern befanden. Durch Drehen des Schiff'schen Hahnes am unteren Ende des Wägeraumes konnte man die Verbindung jeweils mit dem rechten oder linken Lösungsbehälter herstellen. Es konnte somit von der geöffneten Seite Wasserdampf in den vorher evakuierten Wägeraum einströmen. Diese Anordnung wurde gewählt, damit die Lösung, die sich während der Messung auf der abgeschlossenen Seite befand, ins Temperatur- und Dampfdruckgleichgewicht kommt. Um diesen Vorgang zu beschleunigen, haben wir über dieser Lösung den Druck auf den Partikeldruck abgesaugt. So war es möglich, eine Isotherme kontinuierlich von o% bis 98% Feuchte zu messen, ohne daß beim Wechseln der Lösungen Luft von außen in den Wägeraum gelangt wäre.

Abb. 8 Lastseite der Waage



3.9.2 Diffusionspolster

Bei Sorptionsmessungen, die mit der Klimakammermethode durchgeführt wurden, mußte man oft Tage und Wochen auf die Gleichgewichtswerte warten. Wir haben diesem Phänomen folgende Modellvorstellung zu Grunde gelegt. (Abb. 9)

Abb. 9 Diffusionspolster

In der Umgebung des Austauschers bildet sich infolge von Luftverunreinigungen um den Austauscher ein Film - das sog. Diffusionspolster (20) - aus. Dieser baut sich auf, sobald die zum Austauscher hin gerichtete Wasserdampfströmung eine genügende Menge an Luftverunreinigung zum Austauscher transportiert. Dieses Diffusionspolster führt dazu, daß der Transportvorgang jetzt durch die Diffusionsgeschwindigkeit gesteuert wird, während bei reiner Wasserdampfatmosphäre ein Transport durch Strömung vorlag. Während im Falle eines Diffusionspolsters längs dieses verhältnismäßig große Partialdruckunterschiede des Wasserdampfes auftreten können, treten

beim Transport durch reine Strömung praktisch keine Druckdifferenzen auf. Dies ist ein gewisses Analogon zur Filmdiffusion in wässrigen Lösungen. Auch hier bestimmt der den Austauscher umgebende Flüssigkeitsfilm die Diffusionsgeschwindigkeit.

Wir haben dieses Diffusionspolster auf folgende Art und Weise beseitigt. Über ein Dosierventil wird kontinuierlich eine definierte Menge Wasserdampf pro Zeiteinheit aus dem Wägeraum abgesaugt. Dadurch strömt am Austauscher ständig ein schwacher Wasserdampfstrom vorbei und beseitigt das Diffusionspolster.

Zur Veranschaulichung der Verlangsamung der Sorptionsgeschwindigkeit durch das Diffusionsposter diene die Abb.10. Die Kurve 1 wurde mit einer Leckrate von 1 ml Torr min^{-1} erzielt, die Kurve 2 mit einer Leckrate von o ml Torr min^{-1}.

Ein großes Fingerspitzengefühl erfordert die Einstellung der Leckrate am Dosierventil. Eine zu kleine Leckrate bringt kaum einen Vorteil gegenüber der Klimakammermethode, eine zu große Leckrate wiederum bewirkt ein zu geringes Endgewicht des Austauschers, da ihm dann wiederum bereits sorbiertes Wasser entzogen wird. Mit einer Leckrate von 1 ml Torr min^{-1} konnten wir in unserer Versuchsapparatur einwandfreie und gut reproduzierbare Ergebnisse erzielen.

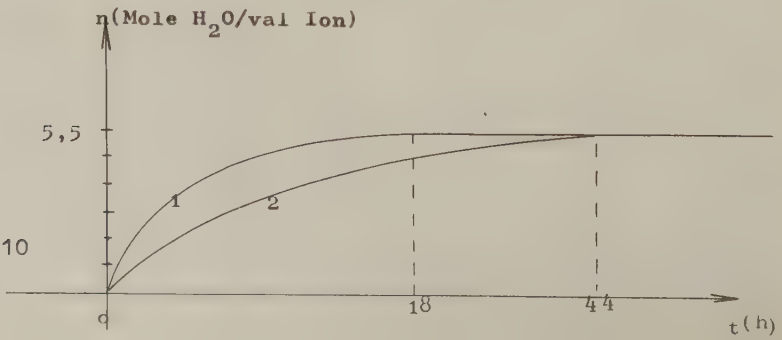


Abb. 10

3.9.3 Vakuumanlage

Zur Erzeugung unserer Unterdrucke verwendeten wir eine dreistufige Drehschieberpumpe. Unsere Versuchsapparatur war so angelegt, daß man sowohl über das Dosierventil als auch direkt mit voller Pumpenleistung absaugen konnte (Trockenwert). Zur Druckmessung benützten wir Thermovac - Meßröhren in Verbindung mit einem LKB - Autovac - Meßgerät.

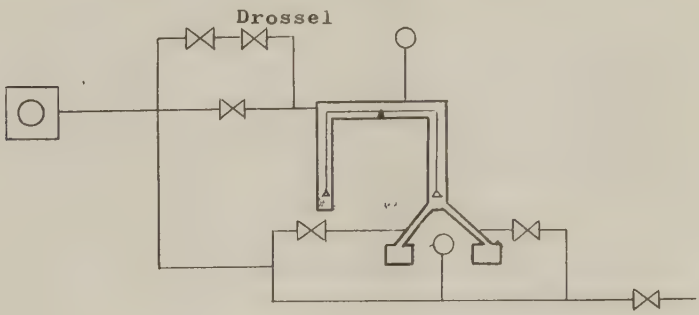


Abb. 11 Vakuumanlage im Blockschaltbild

3.9.4 Aufzeichnung der Meß- und Kontrollgrößen

Die Meß- (Gewicht des Austauschers) und Kontrollgrößen (Temperatur, Partialdruck, Eichung) wurden mit einem Philips-Zwölf-Kanal-Kompensationsschreiber digital aufgezeichnet. Somit war es möglich, nicht nur den Gleichgewichtswert exakt zu bestimmen, sondern auch den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu verfolgen.

3.9.5 Ergebnisse

3.9.5.1 Sorptionsisotherme

In den nachfolgenden Tabellen 12 - 22 und Diagrammen 10 - 21 sind die Sorptionsisothermen der Misch- und Reinformen Li/H, K/H, Na/H, H, Li, Na, K der verwendeten Lewatit S 100 Kationenaustauscher angegeben.

Die Spalte 1 in den Tabellen gibt die Wasseraktivität a_w bei 25°C an. In Spalte 2 sind die Anzahl n der sorbierten Mole Wasser pro val Ionen, die mit der entsprechenden Feuchte im Gleichgewicht sind, eingetragen. Die Ausrechnung erfolgte nach der Gleichung (3.7.4).

3.9.5.2 Vollquellungswerte

In den Tabellen 23 - 32 sind die auf $a_w = 1{,}0$ extrapolierten n - Werte als Funktion des Molenbruches δ_H^A aufgetragen. Die Diagramme 22 - 31 sind die analogen graphischen Darstellungen. Diese Werte geben uns einen Anhaltswert für die Wasseraufnahme eines Austauschers in wässriger Lösung.

3.9.5.3 Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Auf Grund unserer Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung ist die Aufnahme der Wassersorptionsisotherme ein isobarer und isothermer Vorgang. Das geeignete thermodynamische Potential zu dessen Behandlung ist die Freie Enthalpie G.

Für die Freie Enthalpie G in der Austauscherphase, die sich mit dem Wasserdampfdruck p im Gleichgewicht befindet, gilt:

$$\Delta G = G - G_o = R\,T\,\ln\frac{p}{p_o}$$

p_o und G_o bezeichnen den Normalzustand.

In den Diagrammen 32 - 35 ist $-\Delta G$ als Funktion der Wasseraufnahme für die Systeme Na/H, K/H, Li/H des Austauschers S 100/10/00 gezeigt.

3.9.5.4 Membranisotherme

Die Kationenaustauschermembranen sind im Gegensatz zu den kugelförmigen Kationenaustauscherkörnern, die ein Polymerisationsprodukt sind, Polykondensationsprodukte. Ferner werden mit Austauschermembranen sehr viele stationäre osmotische Experimente unternommen (21). Folglich war es interessant, von diesen Membranen die Wassersorptionsisothermen von Gemischtbeladungsformen zu messen.

Diagramm 36 und 37 zeigen die Wassersorptionsisothermen der Reinbeladungsformen H, Li, Na, K sowie der Gemischtbeladungsformen Li/H und K/H.

3.10 Fehlerbetrachtung

3.10.1 Fehler der Selektivitätskurve

Die δ - Werte der Selektivitätskurve werden mit einem p_H-Meter der Fa. Pusl durchgeführt. Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration kann auf Grund der Genauigkeit dieses p_H - Meters als fehlerlos angesehen werden.

Folglich geht in die Fehlerabschätzung nur der Ablesfehler der Bürette ein. Es konnte mit der verwendeten Bürette

eine Ablesegenauigkeit von $\pm$ 0,02 ml erreicht werden. Die stets frische 1,0 n KOH (f = 1,000) der Fa. Merck kann ebenfalls als praktisch fehlerlos angesehen werden.

Somit ergibt sich bei der kleinsten Wasserstoffionenkonzentration ein maximaler Fehler von

$$\frac{\triangle(H)}{(H)} = \frac{0,02}{1,9} \cong 1\ \%$$

Die verwendeten Außenlösungen mußten auch titriert werden. Für sie kann wiederum ein Fehler von einem Prozent in Rechnung gestellt werden. Somit ergibt sich ein Gesamtfehler von 2% für die Selektivitätskurven.

3.10.2 Fehler des BLW

Der Beladungswert errechnet sich aus:

$$BLW_H = \frac{(H)}{Gewicht}$$

Daraus ergibt sich für den Maximalfehler des BLW:

$$\frac{\triangle BLW}{BLW} = \frac{\triangle(H)}{(H)} + \frac{\triangle G}{G}$$

Die Wasserstoffionenkonzentration wurde wieder durch Titration mit dem oben angeführten p_H - Meter auf den Neutralpunkt ermittelt.

Die Ablesegenauigkeit der Bürette war $\pm$ 0,02 ml.. Der Fehler der verwendeten 0,1 n KOH war wiederum vernachlässigbar. Somit ergibt sich ein Maximalfehler für

$$\frac{\triangle(H)}{(H)} = 1,5\%$$

Die Waage hatte eine Ablesegenauigkeit von $\pm 10^{-6}$ g. Daraus ergab sich für $\Delta G/G$ bei einer Mindesteinwaage von $11 \cdot 10^{-3}$ g ein Fehler von

$$\frac{\Delta G}{G} = 0{,}1 \; 10^{-3} = 0{,}1‰$$

Somit folgt für den Fehler des BLW:

$$\frac{\Delta BLW}{BLW} = 1{,}5\%$$

3.10.3 Fehler der Sorptionsisotherme

Um eine Aussage über den relativen Fehler der Sorptionsisotherme machen zu können, haben wir die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse am Austauscher S 100/10/00 in der Wasserstofform geprüft. Es wurden zu diesem Zwecke zweimal unter den gleichen Bedingungen die Sorptionsisothermen gemessen. Wir fanden, daß die Ergebnisse (Mole H_2O pro val Ionen) innerhalb einer Schwankungsbreite von 2,0% liegen. Dies gilt für $o \leq a_w \leq 0{,}98$. Die auf $a_w = 1{,}0$ extrapolierten n - Werte sind jedoch mit einem größeren Fehler behaftet.

Tabelle 12*: Mischformisothermen der PSS System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)				
o,11o5	o,68	o,89	o,72	1,o8	1,o4
o,33oo	1,36	1,78	1,52	1,41	2,17
o,4276	1,73	2,53	1,95	2,o5	2,84
o,577o	2,49	3,47	2,95	2,8o	3,85
o,7o83	4,o6	4,78	4,61	4,71	5,28
o,8426	7,18	7,81	7,23	7,55	8,4o
o,9248	9,91	11,99	11,55	11,67	13,99
o,98oo	11,41	16,54	15,o9	15,59	14,25
$\int_H^A$ =	o,ooo	o,23o	o,4oo	o,7oo	1,ooo

*: Werte für H- und Li-Form Literatur (3) entnommen

Tabelle 13: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/7,5/oo
System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)					
o,11o5	o,99	o,8o	o,75	1,o9	1,43	1,66
o,33oo	1,81	1,58	1,65	2,o4	2,59	2,93
o,4276	2,25	2,13	2,16	2,69	3,23	3,41
o,577o	3,12	2,98	3,o8	3,66	4,24	4,39
o,7o83	4,44	4,17	4,56	4,91	5,35	5,73
o,8426	6,26	6,o9	6,38	6,87	7,25	7,59
o,9248	8,o1	8,28	8,66	8,63	8,89	9,76
o,98oo	9,21	1o,3o	9,88	1o,25	1o,68	1o,85
$\int_H^A$ =	o,ooo	o,2oo	o,5oo	o,7oo	o,92o	1,ooo

Diagramm 1o: Mischformisotherme Austauscher: PSS

System Li/H

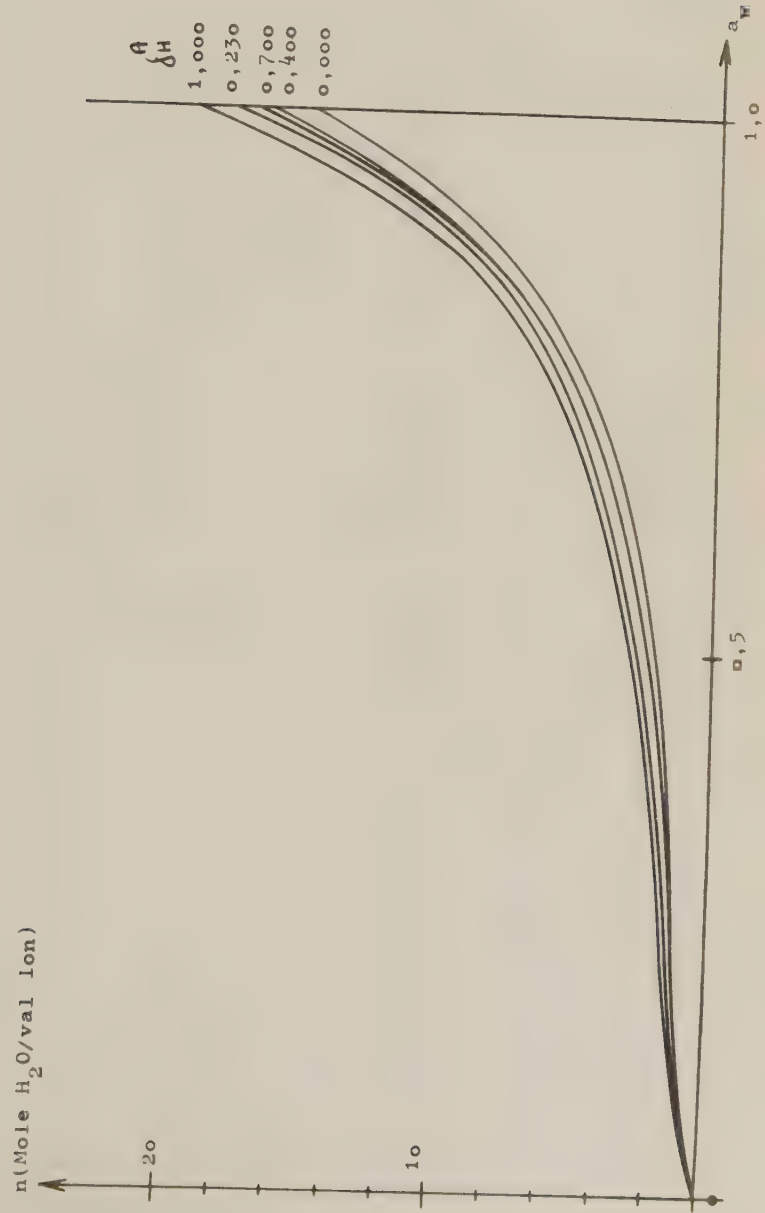


Diagramm 11: Mischionmisothermen Austauscher: S1oo/7,5/oo

System Li/H

Tabelle 14: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/1o/oo

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)					
o,11o5	o,91	1,16	o,88	o,92	1,11	1,6o
o,33oo	1,6o	1,93	1,72	1,81	2,13	2,73
o,4276	2,22	2,45	2,23	2,33	2,66	3,26
o,577o	2,82	3,25	3,o4	3,14	3,5o	4,12
o,7o83	3,68	4,26	4,o7	4,o9	4,53	5,21
o,8426	5,o5	5,65	5,35	5,57	5,86	6,28
o,9248	6,o8	7,1o	6,63	6,61	6,97	7,95
o,98oo	7,38	8,32	7,8o	7,59	8,26	9,18
δ_H^A =	o,ooo	o,2oo	o,4oo	o,6oo	o,8oo	1,ooo

Tabelle 15: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/25/oo

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)					
o,11o5	1,27	1,25	1,1o	1,45	1,33	1,62
o,33oo	1,95	1,92	1,78	1,98	2,24	2,55
o,4276	2,26	2,22	2,13	2,29	2,52	2,91
o,577o	2,7o	2,64	2,51	2,83	2,96	3,52
o,7o83	3,o9	3,o3	2,85	3,21	3,29	4,oo
o,8426	3,47	3,38	3,3o	3,42	3,65	4,58
o,9248	3,63	3,66	3,48	3,68	3,92	5,oo
o,98oo	4,3o	4,39	3,77	3,79	4,23	5,o1
δ_H^A =	o,ooo	o,3oo	o,54o	o,7oo	o,78o	1,ooo

Diagramm 12: Mischformisothermen Austauscher: S1oo/1o/oo

System L1/H

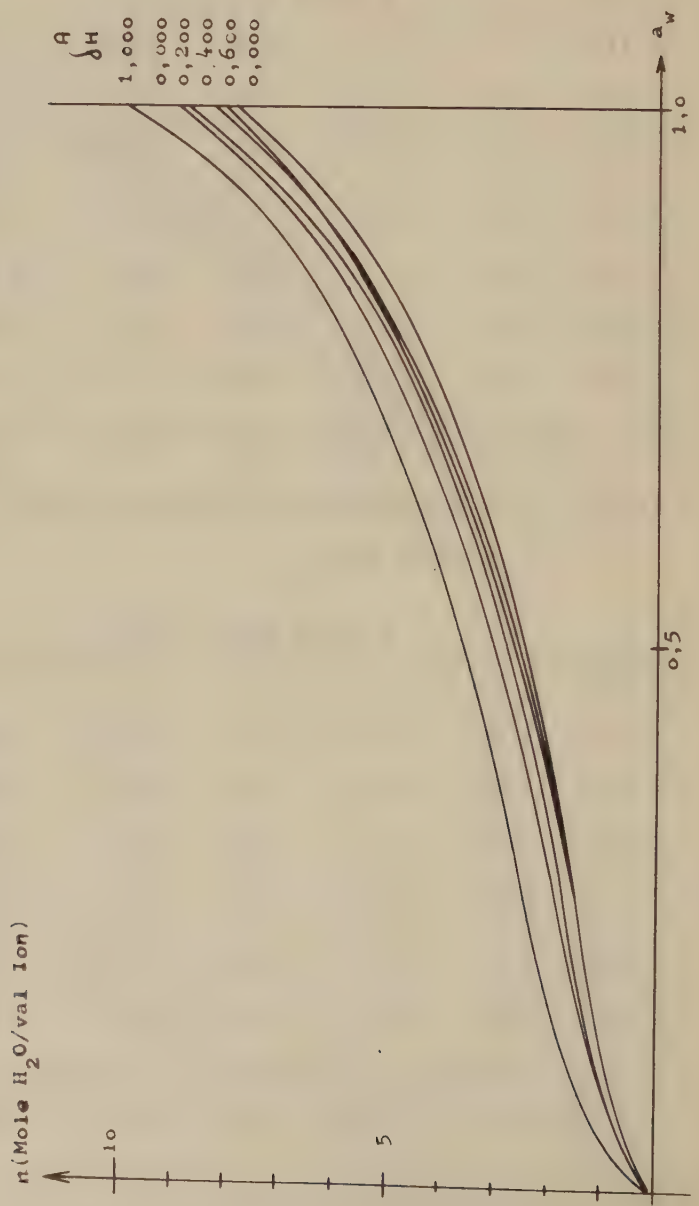


Diagramm 15: Mischformisothermen Austauscher: S100/25/00

System Li/H

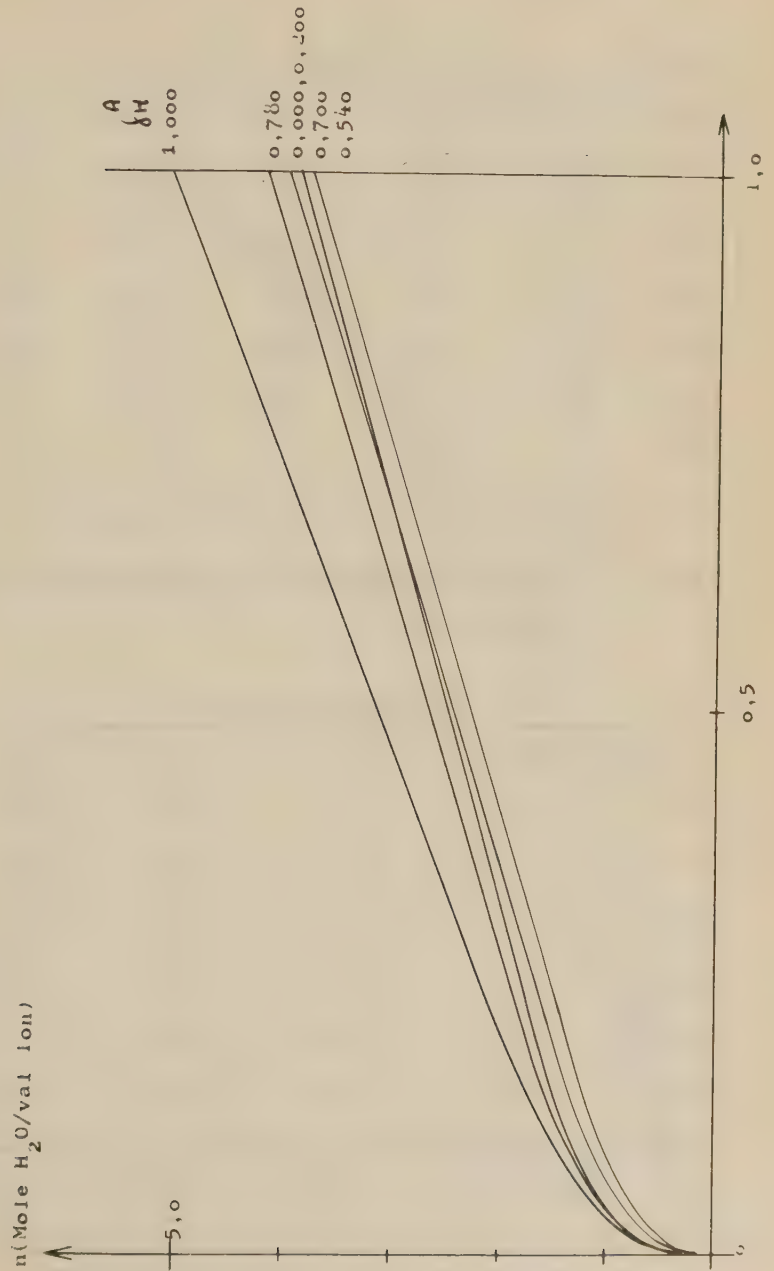


Tabelle 16: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/7,5/25

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)				
o,11o5	o,95	o,9o	1,o5	1,15	1,55
o,33oo	1,64	1,72	2,o5	2,2o	2,8o
o,4276	2,25	2,22	2,55	2,83	3,44
o,577o	3,11	3,15	3,56	3,85	4,43
o,7o83	4,32	4,33	4,61	5,14	5,54
o,8426	6,58	6,58	6,43	6,87	7,27
o,9248	8,16	7,79	8,2o	8,56	8,85
o,98oo	9,9o	9,83	9,65	1o,11	1o,25
φ_H^A =	o,ooo	o,1oo	o,5oo	o,8oo	1,ooo

Tabelle 17: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/1o/25

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)			
o,11o5	1,28	1,12	1,41	2,21
o,33o.	2,36	1,95	2,47	3,o6
o,4276	2,?o	2,5'	3,55	3,61
o,577o	3,76	3,35	4,11	4,54
o,7o83	4,88	4,45	5,26	5,84
o,8426	6,37	6,19	6,7o	7,15
o,9248	7,63	7,76	8,32	8,65
o,98oo	9,23	8,8o	9,9o	9,98
φ_H^A =	o,ooo	o,3oo	o,56o	1,ooo

Diagramm 14. Mischformisotherme Austauscher: S100/7,5/25

System Li/H

Diagramm 15: Mischformisothermen Austauscher: S1oo/1o/25

System Li/H

Tabelle 18: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/25/25

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)				
o,11o5	1,3o	1,18	1,12	1,43	1,4o
o,33oo	2,26	2,o6	2,1o	2,41	2,38
o,4276	2,54	2,42	2,24	2,71	2,81
o,577o	3,o9	2,92	2,8o	3,24	3,42
o,7o83	3,85	3,76	3,57	3,79	4,32
o,8426	4,87	4,7o	4,55	4,91	5,o8
o,9248	6,17	5,95	5,73	6,57	6,83
o,98oo	7,63	7,24	6,98	7,83	8,16
$\int_H^A$ = o,ooo		o,17o	o,35o	o,76o	1,ooo

Tabelle 19: Mischformisothermen der Austauscher S1oo/7,5/5o und S1oo/1o/5o System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)				
o,11o5	1,83	1,63	1,87	1,45	1,75
o,33oo	2,65	2,62	3,o2	2,31	2,79
o,4276	3,o5	3,13	3,54	2,78	3,42
o,577o	3,94	4,o7	4,39	3,53	4,23
o,7o83	5,o4	5,o9	5,3o	4,24	5,o9
o,8426	6,61	6,47	6,78	5,46	6,12
o,9248	8,29	7,88	8,4o	6,44	7,88
o,98oo	1o,21	9,79	1o,94	8,38	8,99
$\int_H^A$ = o,ooo		o,11o	1,ooo	o,ooo	1,ooo
		S1oo/7,5/5o		S1oo/1o/5o	

Diagramm 10: Mischformisothermen Austauscher: S100/25/25

System Li/H

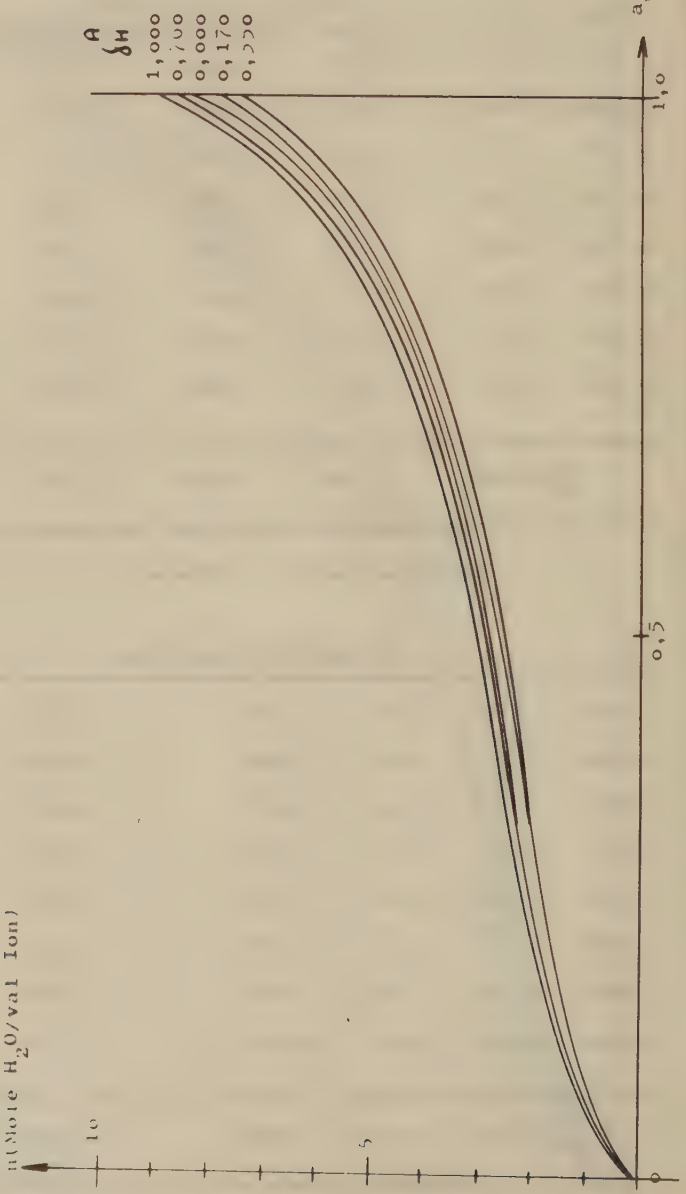


Diagramm 10: Mischformisothermen Austauscher: S100/7,5/50
S100/10/50

System L1/H

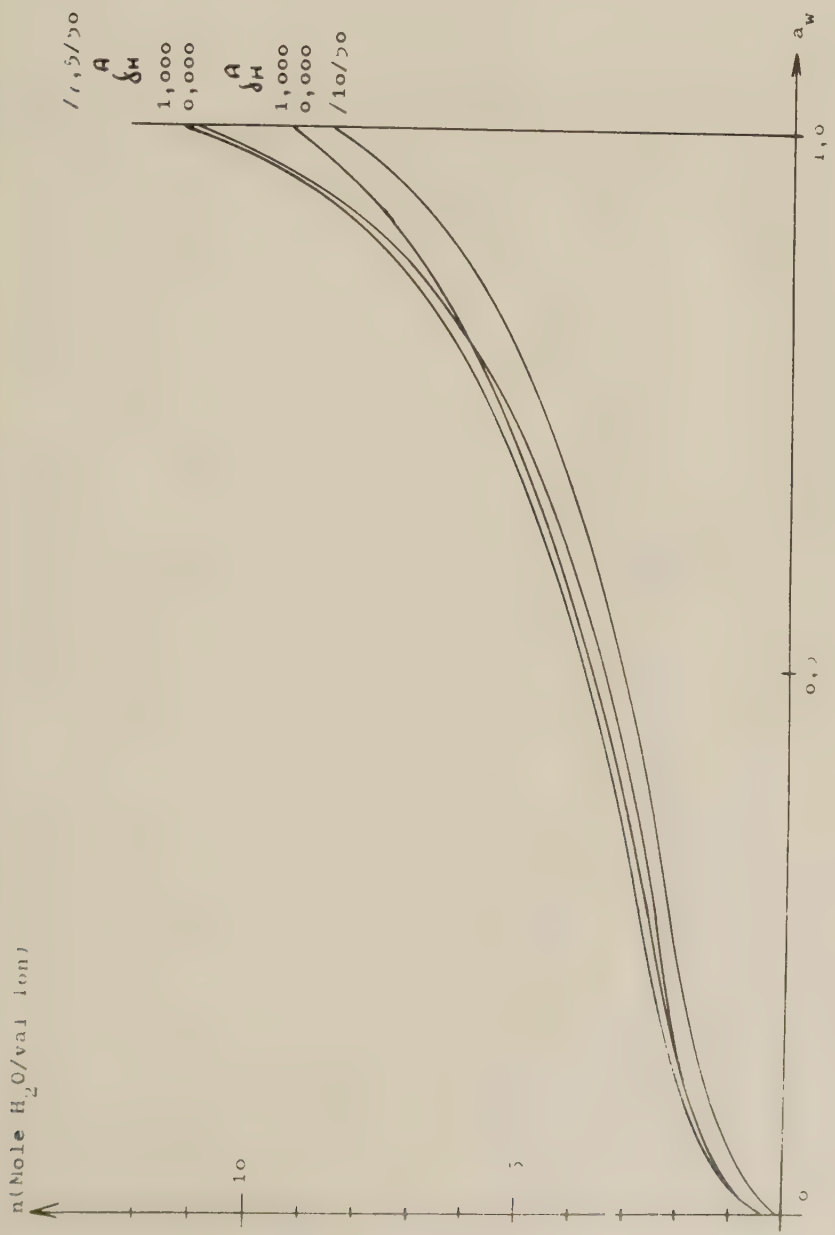


Tabelle 2o: Mischformisothermen des Autauschers S1oo/25/5o

System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)		
o,11o5	2,oo	1,85	1,87
o,33oo	2,79	2,59	2,83
o,4276	3,21	3,o2	3,27
o,577o	3,6o	3,58	3,91
o,7o83	4,46	4,1o	4,38
o,8426	5,13	5,o1	5,24
o,9248	6,o1	5,7o	6,24
o,98oo	7,51	6,93	7,65

$\int_H^A$ = o,ooo	o,23o	1,ooo
	o,47o	
	o,63o	
	o,73o	

Diagramm 17: Mischformisothermen Austauscher: S100/25/50

System Li/H

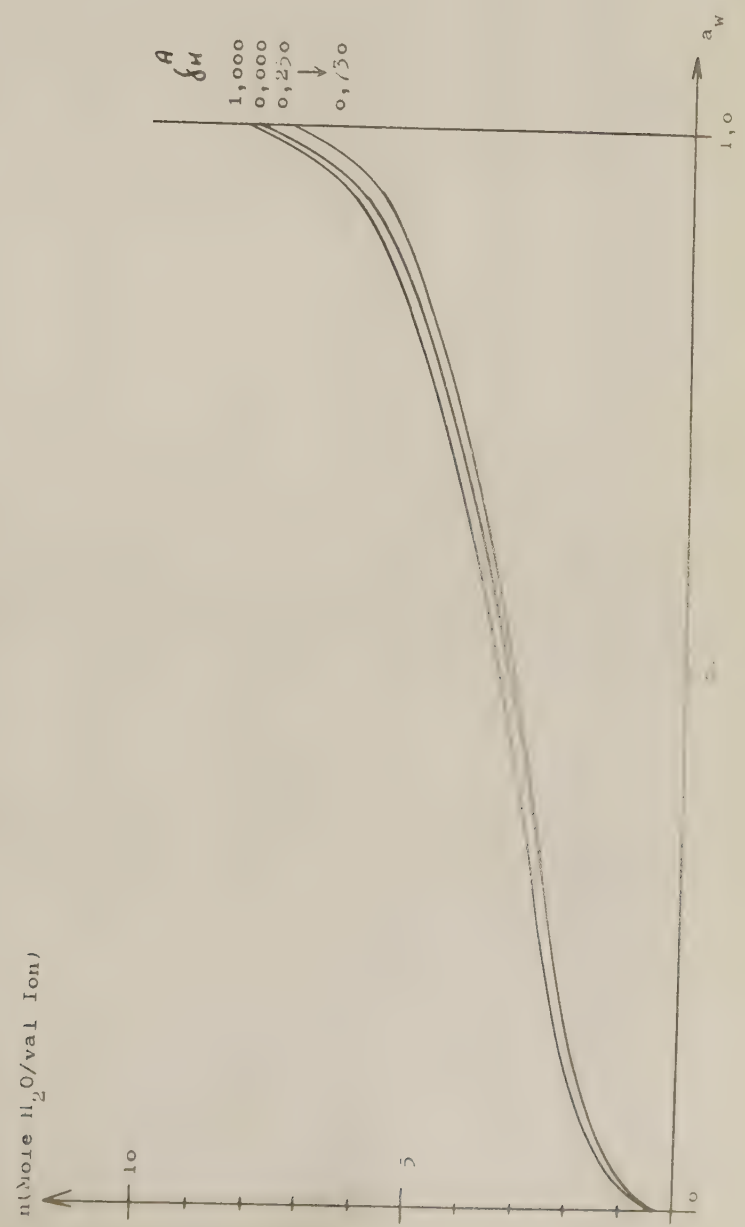


Tabelle 21: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/1o/oo

System K/H

a_w		n (Mole H_2O/val Ion)			
o,11o5	1,16	1,12	1,24	1,43	1,6o
o,33oo	1,78	1,79	2,11	2,38	2,73
o,4276	2,33	2,38	2,49	2,97	3,26
o,577o	2,57	2,68	3,25	3,75	4,12
o,7o83	3,21	3,36	4,18	4,73	5,21
o,8426	4,18	4,51	5,38	5,98	6,28
o,9248	5,15	5,56	6,55	7,24	7,95
o,98oo	6,23	6,54	7,88	8,68	9,18
$\int_H^A$=o,ooo		o,3oo	o,6oo	o,8oo	1,ooo

Tabelle 22: Mischformisothermen des Austauschers S1oo/1o/oo

System Na/H

a_w		n (Mole H_2O/val Ion)			
o,11o5	o,95	1,o8	1,15	1,43	1,6o
o,33oo	1,82	2,o5	2,28	2,53	2,73
o,4276	2,3o	2,52	2,75	3,11	3,26
o,577o	2,65	3,19	3,41	3,82	4,12
o,7o83	3,48	4,o3	4,35	4,84	5,21
o,8426	4,59	5,o7	5,48	6,12	6,28
o,9248	5,73	6,25	6,77	7,36	7,95
o,98oo	6,75	7,45	7,89	8,52	9,18
$\int_H^A$ = o,ooo		o,25o	o,45o	o,67o	1,ooo

Diagramm 19: Mischformisotherme Austauscher: S100/10/00

System K/H

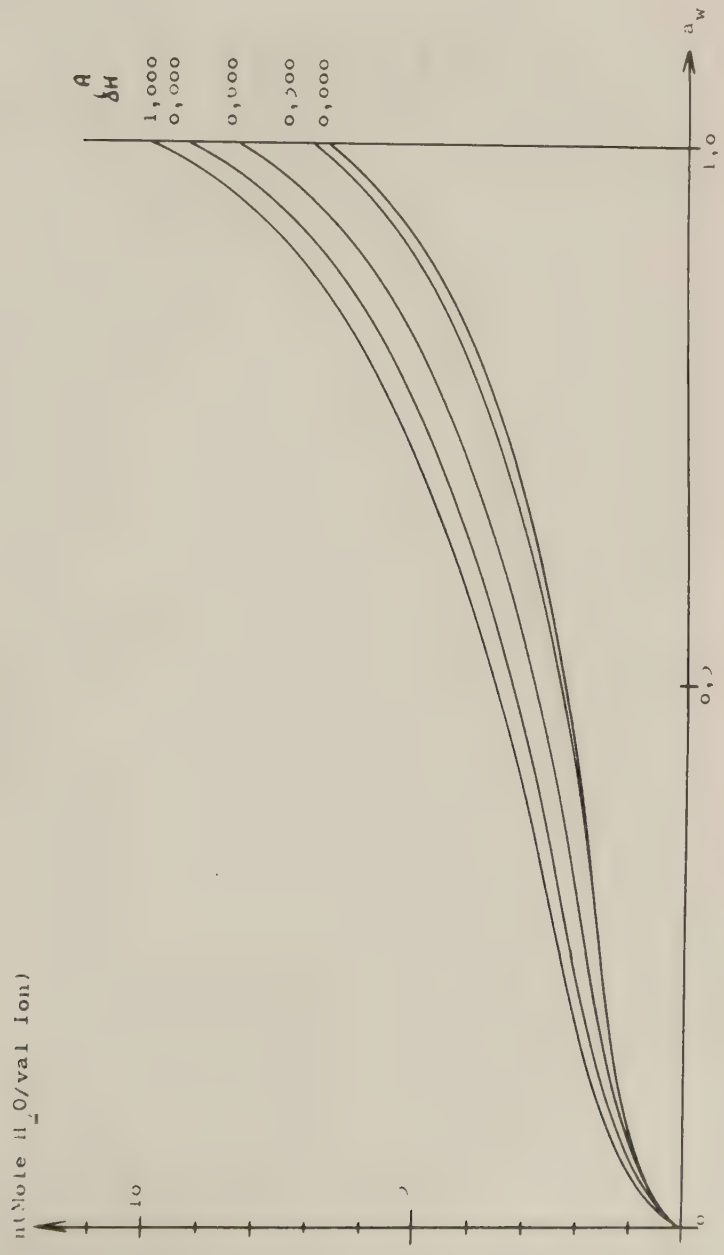


Diagramm 2o: Mischlormisothermen Austauscher: S1oo/1o/oo

System Na/H

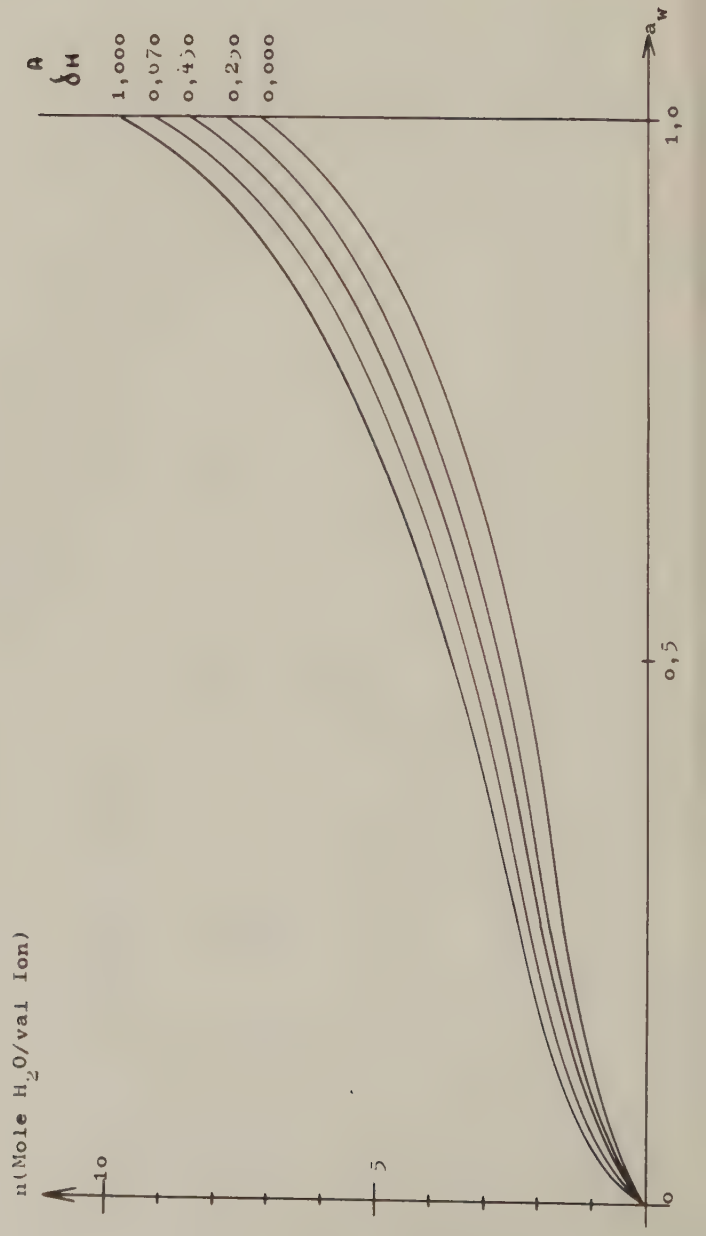


Diagramm 21: Reinformisothermen Austauscher: S100/10/00

Systeme: H, Li, Na, K

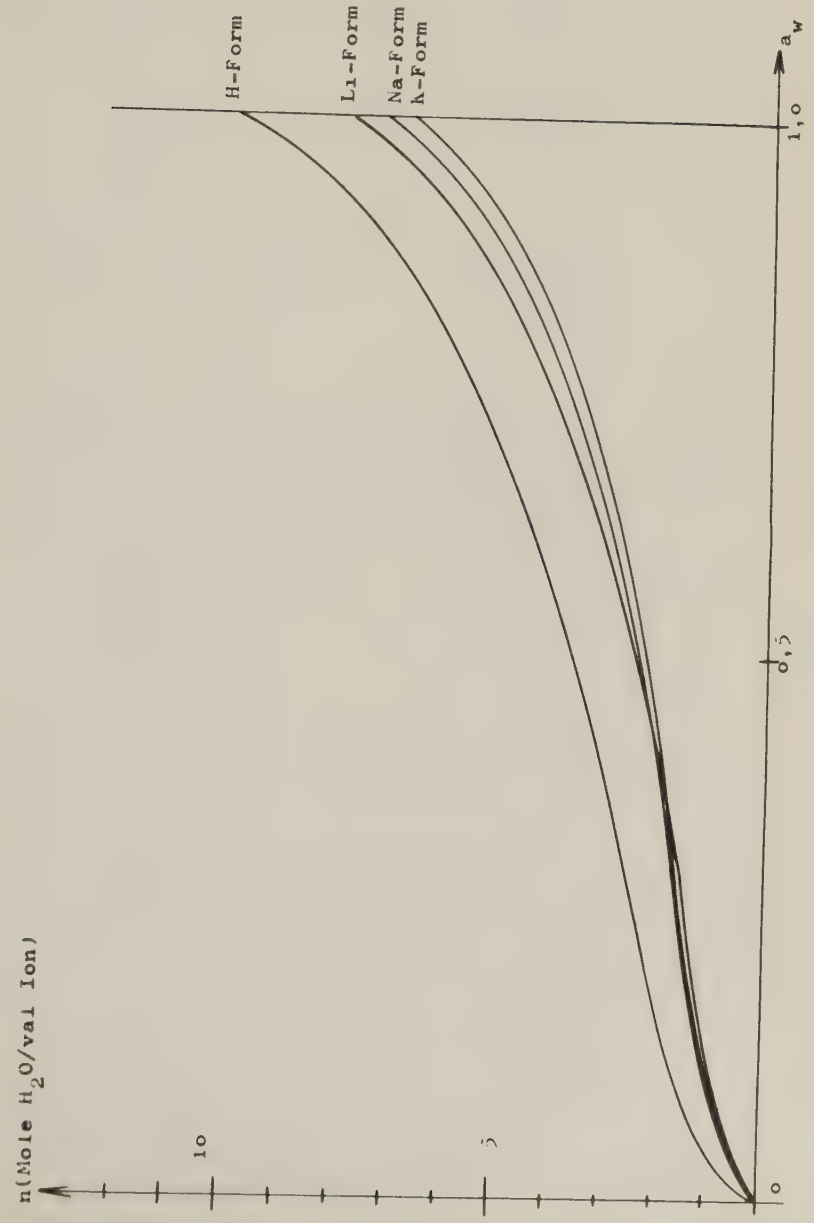


Tabelle 23: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher:PSS System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
0,000	15,2o
0,23o	17,9o
0,4oo	16,8o
0,7oo	17,2o
1,000	19,2o

Tabelle 24: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Volquellung)

Austauscher:S1oo/7,5/oo System Li/H

δ_H^A	n (mole H_2O/val Ion)
0,000	9,8o
0,2oo	1o,9o
0,5oo	1o,3o
0,7oo	1o,6o
0,92o	11,1o
1,000	11,5o

Diagramm 22:Vollquellungswerte Austauscher: PSS

System L1/H

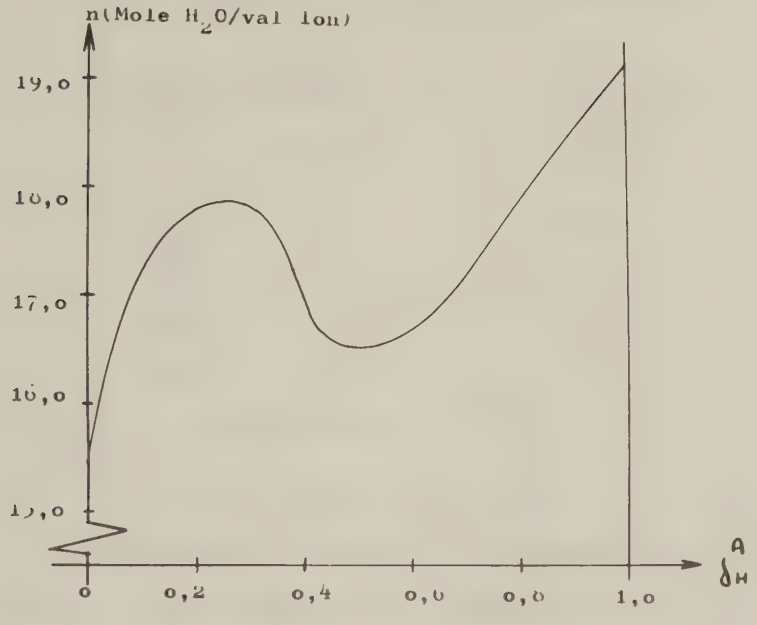


Diagramm 23: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/7,5/oo

System L1/H

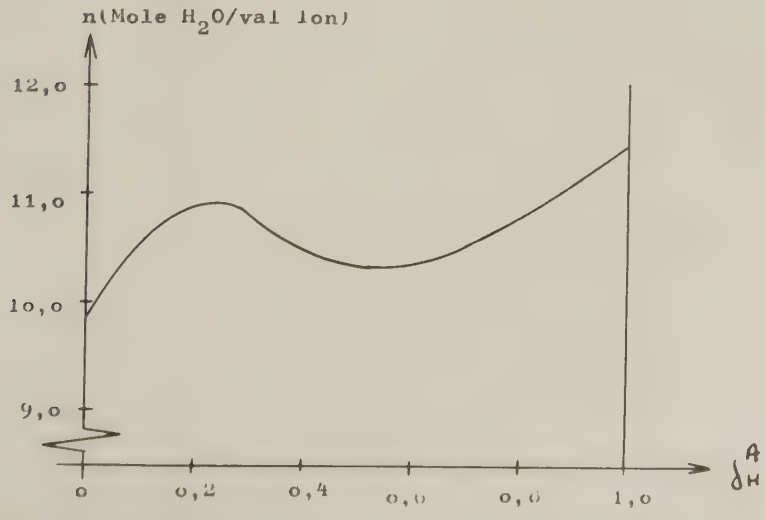


Tabelle 25: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/1o/oo System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	7,85
o,2oo	8,8o
o,4oo	8,25
o,6oo	8,1o
o,8oo	9,oo
1,ooo	1o,oo

Tabelle 26: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/25/oo System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	4,oo
o,2oo	4,oo
o,54o	3,75
o,7oo	3,85
o,78o	4,2o
1,ooo	5,1o

Diagramm 24: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/1o/oo

System Li/H

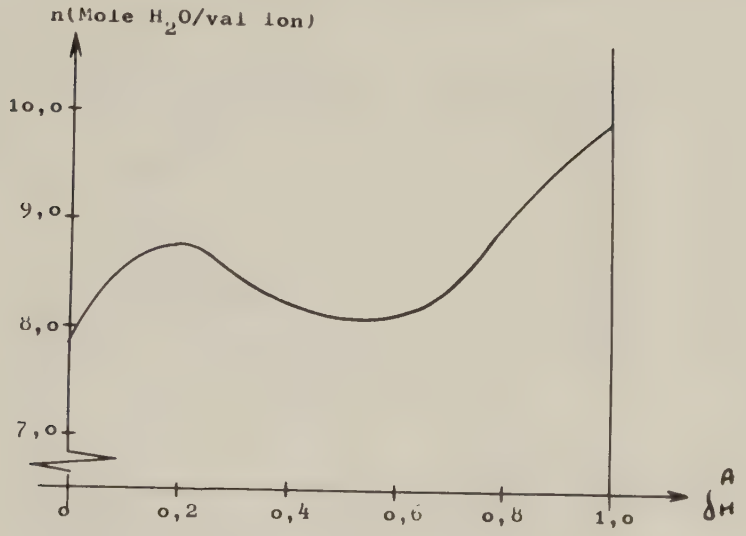


Diagramm 25: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/25/oo

System Li/H

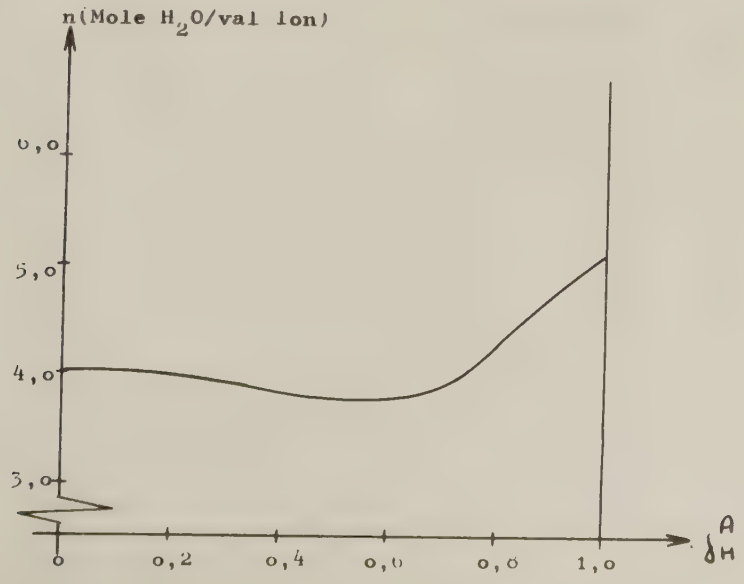


Tabelle 27: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/7,5/25 System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	1o,1o
o,11o	1o,1o
o,5oo	1o,3o
o,8oo	1o,5o
1,ooo	1o,7o

Tabelle 28: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/1o/25 System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	9,7o
o,29o	9,3o
o,5oo	1o,5o
1,ooo	1o,8o

Diagramm 26: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/7,5/25

System Li/H

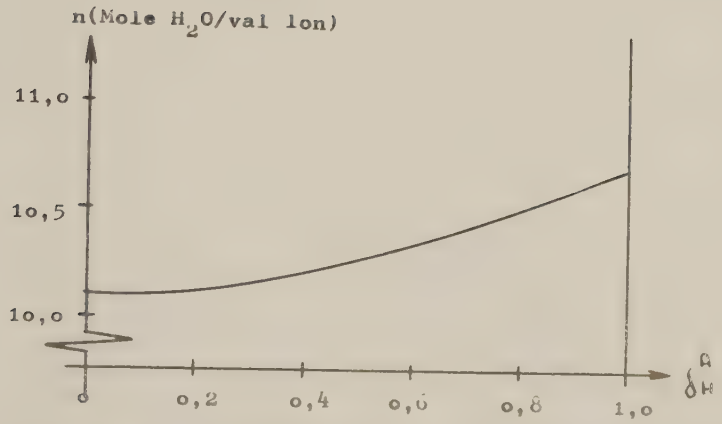


Diagramm 27: Volquellungswerte Austauscher: S1oo/1o/25

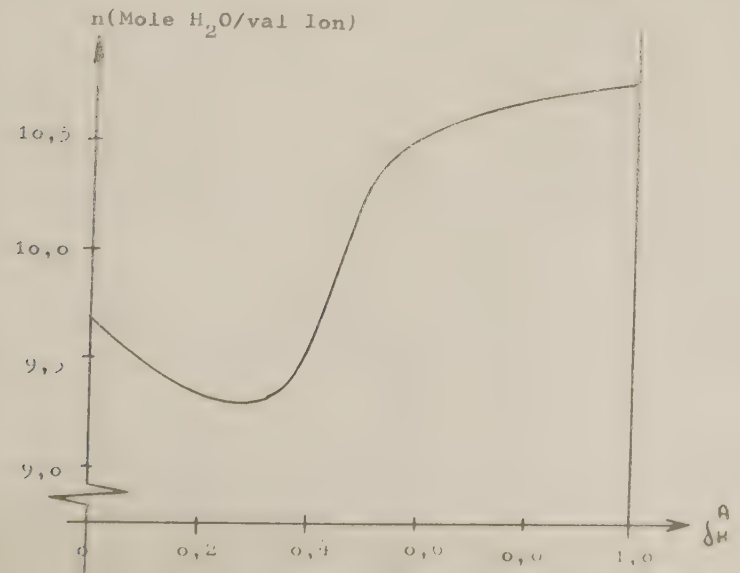


Tabelle 29: Wasseraufnahme bei a_w=1,ooo (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/25/25 System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	8,3o
o,17o	7,9o
o,35o	7,5o
o,76o	8,6o
1,ooo	9,oo

Tabelle 3o: Wasseraufnahme bei a_w=1,ooo (Vollquellung)

Austauscher:S1oo/25/5o System Li/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	8,3o
o,25o	7,7o
o,47o	7,7o
o,63o	7,7o
o,73o	7,7o
1,ooo	8,5o

Diagramm 28: Vollquellungswerte Austauscher: S100/25/25

System Li/H

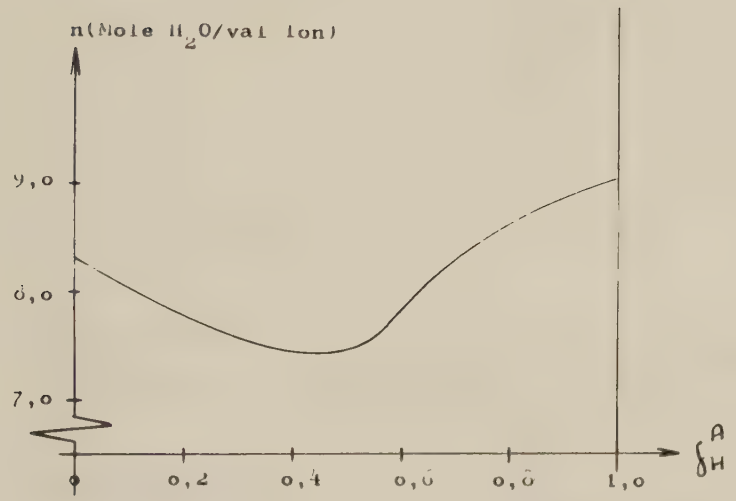


Diagramm 29: Vollquellungswerte Austauscher: S100/25/50

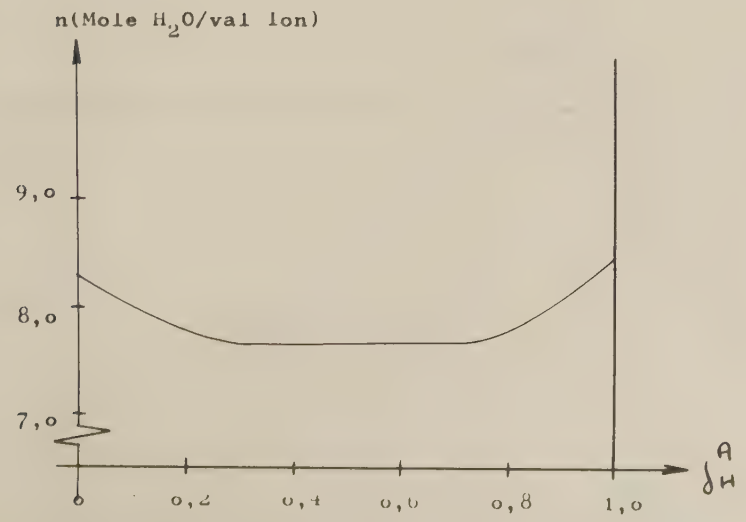


Tabelle 31: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

δ_H	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	7,3o
o,23o	7,9o
o,45o	8,6o
o,67o	9,2o
1,ooo	1o,1o

Tabelle 32: Wasseraufnahme bei a_w=1,000 (Vollquellung)

Austauscher: S1oo/1o/oo System K/H

δ_H^A	n (Mole H_2O/val Ion)
o,ooo	6,9o
o,3oo	7,1o
o,6oo	8,5o
o,8oo	9,5o
1,ooo	1o,1o

Diagramm 30: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/1o/oo

System Na/H

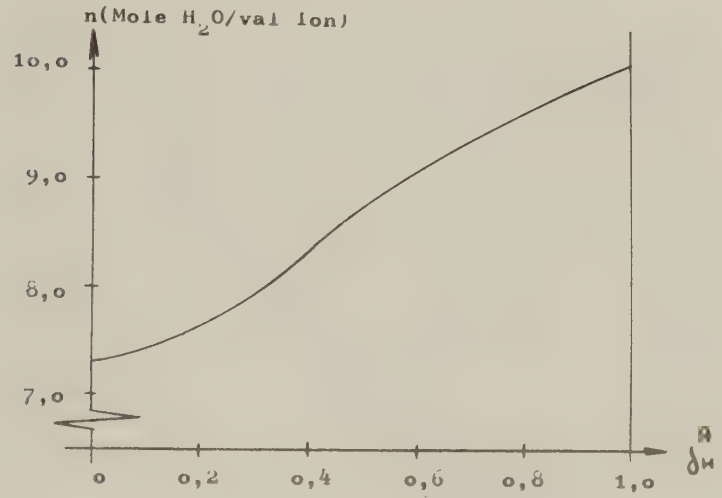


Diagramm 31: Vollquellungswerte Austauscher: S1oo/1o/oo

System K/H

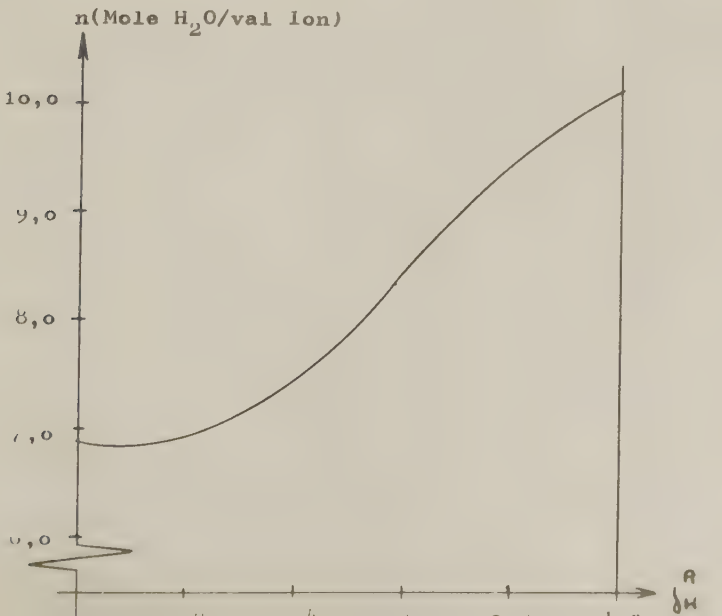


Tabelle 33: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System Li/H

-ΔG (kcal/Mol)				n (Mole H_2O/val Ion)		
1,53	o,91	1,16	o,88	o,92	1,11	1,6o
1,31	1,6o	1,93	1,72	1,81	2,13	2,73
1,2o	2,22	2,45	2,23	2,33	2,66	3,26
o,98	2,82	3,25	3,o4	3,14	3,5o	4,12
o,78	3,68	4,26	4,o7	4,o9	4,53	5,21
o,47	5,o5	5,65	5,35	5,57	5,8o	6,28
o,27	6,o8	7,1o	6,63	6,61	6,97	7,95
o,o8	7,38	8,32	7,8o	7,59	8,26	9,18

γ_H^A = o,ooo o,2oo o,4oo o,6oo o,8oo 1,ooo

Tabelle 34: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

-ΔG (kcal/Mol)			n (Mole H_2O/val Ion)		
1,53	o,95	1,o8	1,15	1,43	1,6o
1,31	1,82	2,o5	2,28	2,53	2,73
1,2o	2,3o	2,52	2,75	3,11	3,26
o,98	2,65	3,19	3,41	3,82	4,12
o,78	3,48	4,o3	4,35	4,84	5,21
o,47	4,59	5,o7	5,48	6,12	6,28
o,27	5,73	6,25	6,77	7,36	7,95
o,o8	7,45	6,75	7,89	8,52	9,18

γ_H^A = o,ooo o,25o o,45o o,67o 1,ooo

Diagramm 32: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System Li/H

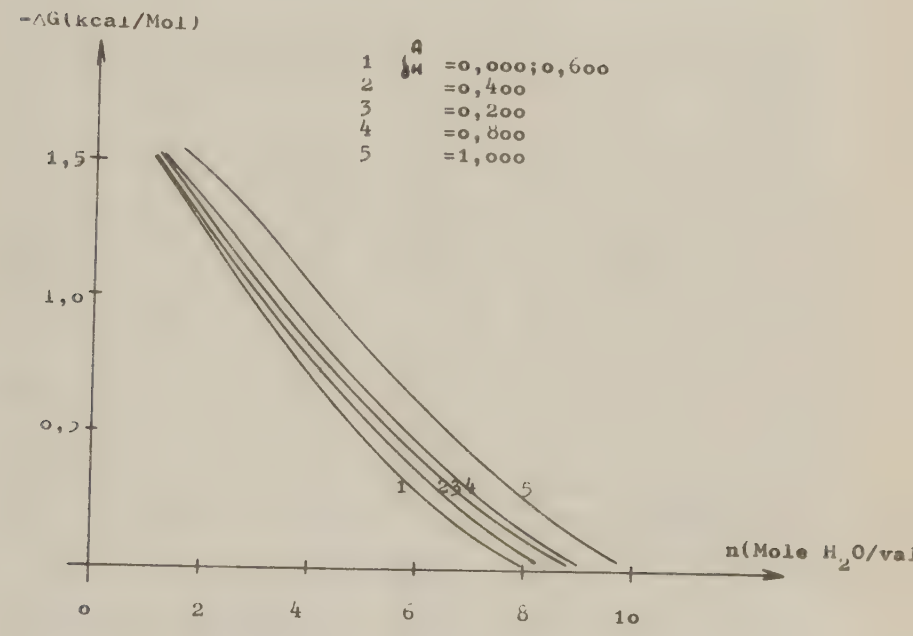


Diagramm 33: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

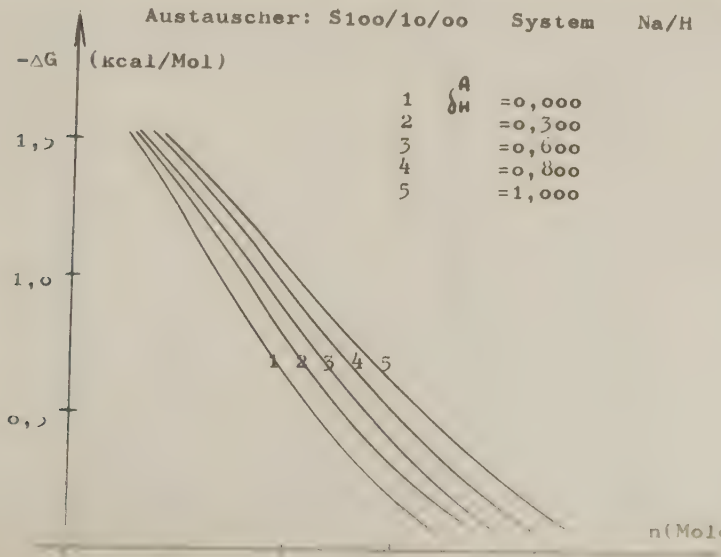


Tabelle 35: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System K/H

-ΔG (kcal/Mol)	n (Mole H_2O/val Ion)				
1,53	1,16	1,12	1,24	1,43	1,6o
1,31	1,78	1,79	2,11	2,38	2,72
1,2o	2,33	2,38	2,49	2,97	3,26
o,98	2,57	2,68	3,25	3,75	4,12
o,78	3,21	3,36	4,18	4,73	5,21
o,47	4,18	4,51	5,38	5,98	6,28
o,27	5,15	5,56	6,55	7,24	7,95
o,o8	6,23	6,54	7,88	8,68	9,18
	δ_H^A=o,ooo	o,3oo	o,6oo	o,8oo	1,ooo

Tabelle 36: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/7,5/oo, S1oo/1o/oo, S1oo/25/oo, PSS, Membran. System H

-ΔG (kcal/Mol)	n (Mole H_2O/val Ion)				
1,53	1,o4	1,66	1,6o	1,62	4,34
1,31	2,17	2,93	2,73	2,55	5,76
1,2o	2,84	3,41	3,26	2,91	6,6o
o,98	3,85	4,39	4,12	3,52	8,o4
o,78	5,28	5,73	5,21	4,oo	9,77
o,47	8,4o	7,59	6,28	4,58	13,1o
o,27	13,99	9,76	7,95	5,oo	16,52
o,o8	14,25	1o,85	9,18	5,o1	22,o1
	PSS	S1oo/7,5/oo	/1o/oo	/25/oo	Membran

Diagramm 34: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Austauscher: S1oo/1o/oo System K/H

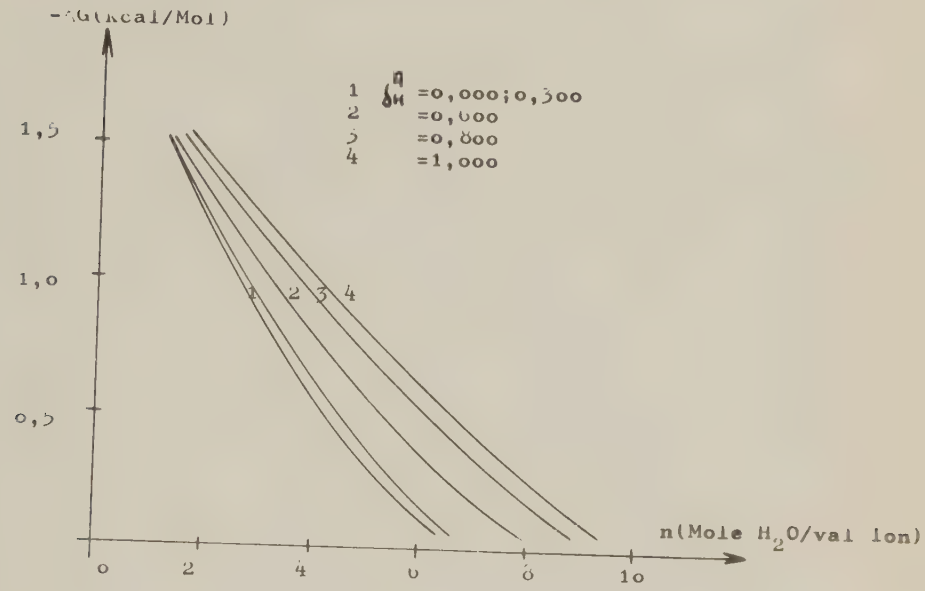


Diagramm 35: Differentielle Freie Enthalpie der Quellung

Vergleich: PSS,S1oo/7,5/oo,/1o/oo,/25/oo,Membran

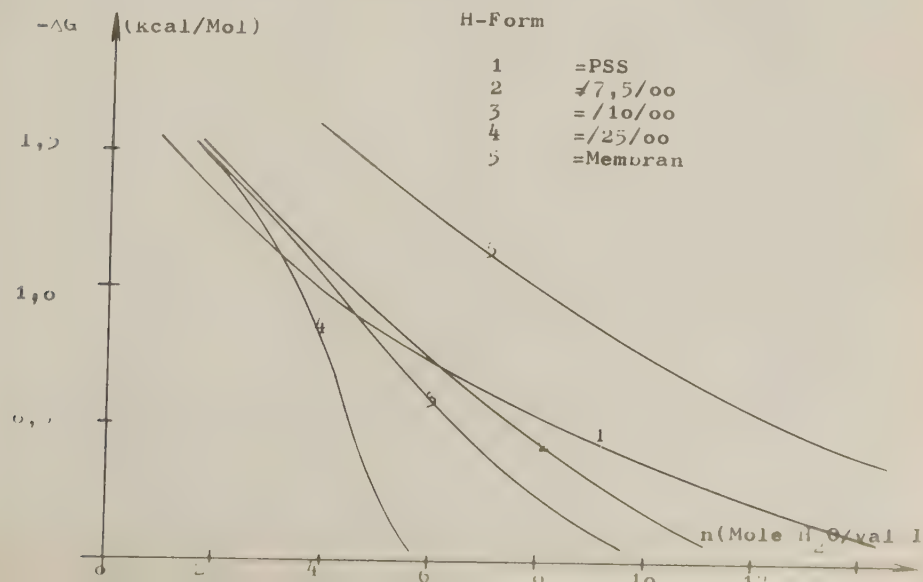


Tabelle 37: Mischformisothermen der Kationenaustauschermembran System Li/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)					
o,11o5	1,82	3,95	2,5o	2,4o	2,73	4,34
o,33oo	2,75	5,67	3,83	3,5o	4,13	5,76
o,4276	3,47	6,1o	4,48	4,1o	4,89	6,6o
o,577o	3,87	7,68	6,44	5,41	6,38	8,o4
o,7o83	6,68	9,52	8,o2	7,o6	8,29	9,77
o,8426	9,33	12,7o	1o,42	9,8o	1o,65	13,1o
o,9248	11,47	15,94	14,o7	12,o2	15,27	16,52
o,98oo	14,98	19,94	17,27	15,62	19,o2	22,o1
δ_H^A = o,ooo	o,235	o,48o	o,625	o,85o	1,ooo	

Tabelle 38: Mischformisothermen der Kationenaustauschermembran Systeme Na/H und K/H

a_w	n (Mole H_2O/val Ion)			
o,11o5	1,51	2,77	1,22	2,43
o,33oo	2,37	4,12	2,o8	3,6o
o,4276	2,84	4,93	2,38	4,37
o,577o	4,o7	6,31	3,56	5,88
o,7o83	5,38	8,27	4,76	7,48
o,8426	7,57	1o,59	6,47	1o,44
o,9248	9,45	12,98	8,28	13,33
o,98oo	11,93	15,6o	9,5o	14,42
	Na	Na/H=35/65	K	K/H=59/41

Diagramm 36: Mischformisothermen der Membran

System Li/H

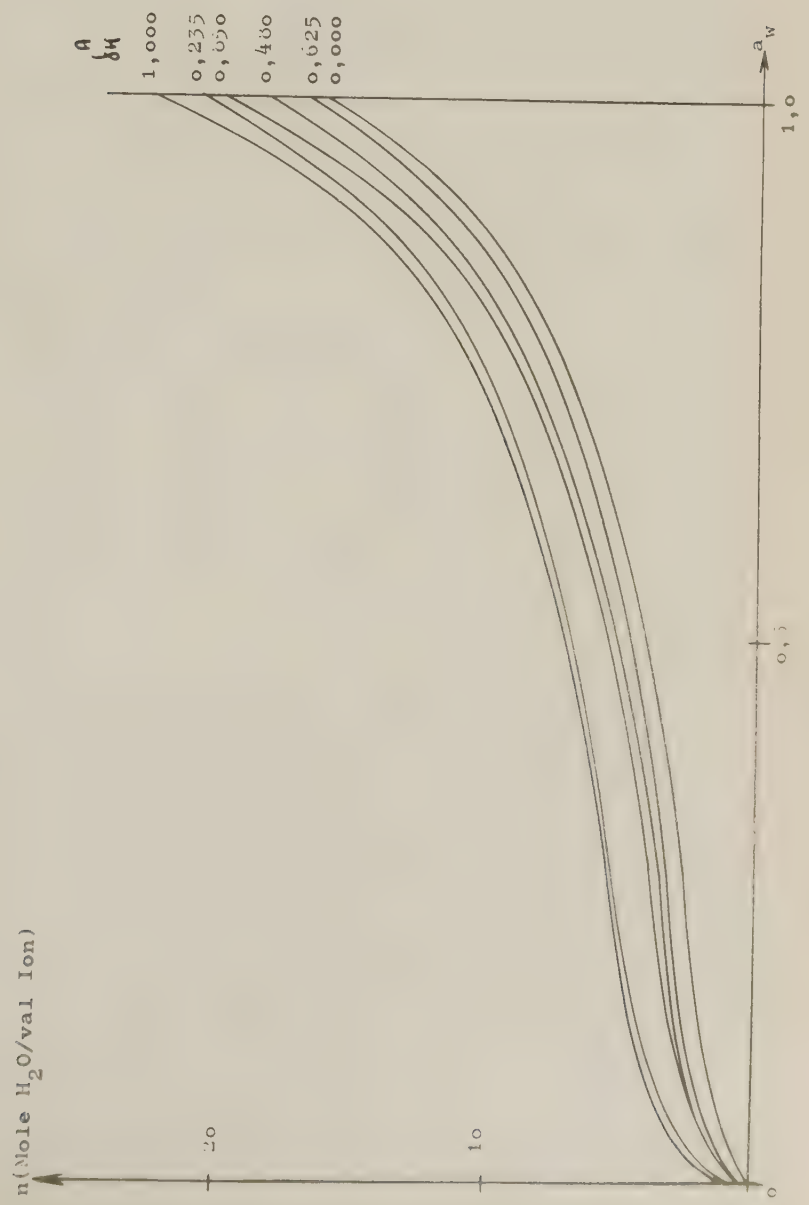


Diagramm 37: Mischformisothermen der Membran

Systeme Na/H und K/H

3.11 Bestimmung des Vollquellungswertes (Wasseraufnahme der Probe bei $a_w = 1{,}00$) mit der Kugelfallmethode und Vergleich dieses Wertes mit dem durch Extrapolation der Isotherme auf $a_w = 1{,}00$ erhaltenen Wertes .

3.11.1 Theorie

Der sog. Kugelfallmethode (17) liegt folgende Modellvorstellung zugrunde:

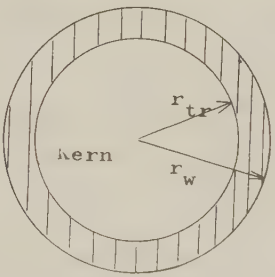


Abb. 12

Die Austauscherkugel besteht aus einem wasserlosen Kern mit dem Gewicht g_{tr} und dem Radius r_{tr}. Diesen Kern umgibt eine Wasserhülle mit dem Radius r_w, die aber fest am Austauscher haftet. Um das Gewicht der Wasserhülle und damit die sorbierten Mole Wasser ermitteln zu können, muß man von dem Gewicht einer Wasserkugel mit dem Radius r_w das Gewicht des kugelförmigen wasserlosen Kernes mit dem Radius r_{tr} abziehen. Daraus folgt für das Gewicht der Wasserhülle

$$g_w = \frac{4\pi}{3} \rho_{H_2O} (r_w^3 - r_{tr}^3) = \qquad (3.11.1)$$

$$= \frac{4\pi}{3} \rho_{H_2O} r_w^3 \quad (g_{tr} - g)$$

(ρ_{H_2O} ist die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur.
g ist das Gewicht der Austauscherkugel in Wasser.
Daraus lassen sich die dem Gewicht entsprechenden Mole Wasser berechnen:

$$n^* = \frac{g_w \, 1000}{M_{H_2O}} \qquad (3.11.2)$$

M_{H_2O} ist das Molekulargewicht des Wassers.
Will man nun die Anzahl Mole Wasser n^* auf die Anzahl val Ionen beziehen, so ergibt sich:

$$n\left(\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{val Ionen}}\right) = \frac{g_w \, 1000}{18 \cdot C} \qquad (3.11.3)$$

C ist die Kapazität einer Austauscherkugel.
Diese Formel (3.11.3) ist äquivalent mit der Formel

$$n = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \frac{1000}{18 \; BLW} \qquad (3.11.4)$$

wobei $m_o = g_{tr}$ und $m - m_o = g_w$
mit der die Anzahl H_2O pro val Ionen mittels gravimetrischer Messungen bestimmbar sind. (Kap. 3.2)

In Formel (3.11.1) sind r_w, g_{tr} und g die durch Experimente zu bestimmenden Größen.

Das Gewicht g einer Austauscherkugel unter Wasser läßt sich auftriebsgravimetrisch exakt bestimmen, indem man das Gewicht G von n Kugeln bestimmt.

$$g = G / n \qquad (3.11.4)$$

Ebenso läßt sich das Trockengewicht g_{tr} einer Kugel durch Wägung von N Kugeln bestimmen.

$$g_{tr} = G_{tr} / N \qquad (3.11.6)$$

Wir machen nun für die gleichförmige Bewegung ($M \ddot{x} = o$) einer Austauscherkugel in Wasser unter Einfluß der Gravitationskraft einen allgemeinen Reibungsansatz mit der Widerstandszahl $c = c(Re)$ unter der Bedingung $m \ddot{x} = g - R$ und erhalten für $m \ddot{x} = o$:

$$\frac{c\, F\, \rho\, u^2}{2} = g \qquad (3.11.7)$$

g = Gewicht der trockenen Kugel minus ihrem Auftrieb

R = Reibungskraft

F = Angriffsfläche der Kugel = $r_w^2 \pi$

Für den in Frage kommenden Bereich von Re (31) kann c als lineare Funktion dargestellt werden

$$c = - 6{,}64\ 10^{-2}\ Re + 5{,}049 \qquad (3.11.8)$$

Setzt man nun in Gleichung (3.11.7) die Definition der Reynoldszahl Re ein

$$Re = 2\, u\, r_w\, \frac{\rho_{H_2O}}{\eta_{H_2O}} \qquad (3.11.9)$$

so folgt:

$$g = \frac{\eta^2 \pi}{8 \rho} (5{,}049 - 6{,}64\ 10^{-2}\ Re)\ Re^2 \qquad (3.11.10)$$

Somit ist bei bekannter Fallgeschwindigkeit der Kugel $u = s/t$ und dem Gewicht minus Auftrieb g der Radius r_w zu errechnen.

3.11.2 Versuchsdurchführung

a) Fallversuche

Jede Kugel wurde dreimal in einem wassergefüllten Glasrohr über eine Meßstrecke von 60 cm fallen gelassen. Man wählte jeweils die kürzeste Fallzeit für unsere Rechnung aus, da bei dieser Zeit angenommen werden konnte, daß keine Luftbläschen an der Kugel hafteten. Um gesicherte Ergebnisse für die Geschwindigkeit u zu erhalten, nahmen wir zuerst die Verteilungskurve der Geschwindigkeit $f(u) = \Delta N/N$ für 150 wasserstoffbeladene und ausgesiebte Austauscherkugeln auf. Die Verteilungsfunktion der gemischtbeladenen Austauscherform nahmen wir mit jeweils 10 Kugeln von diesen 150 Kugeln, deren Lage auf der Verteilungsfunktion der H - Form bekannt war, auf. Dabei nahmen wir an, daß sich die Form der Verteilungsfunktion bei den verschiedenen Beladungsformen nicht änderte.

b) Auftriebsgravimetrische Messungen

Für die Wägung unter Wasser wurde immer eine Austauschermenge von ca. 5 g in der entsprechenden Beladungsform verwendet. Das gläserne Wägeschälchen wurde mit einem Menschenhaar, um störende Einflüsse der Oberflächenspannung zu vermeiden, an der Waage eingehängt.

Ferner wurde immer darauf geachtet, daß der Austauscher niemals mit Luft in Verbindung kam, da sonst die sich anlagernden Luftbläschen eine Verfälschung der Messungen ergeben würden.

Die für die Auswertung notwendige Abhängigkeit des Gewichts minus Auftrieb g ist in Diagramm 38 als Funktion der Reynoldszahl dargestellt. Wie der Vergleich der Vollquellungswerte $n = f(\delta_H^A)$ für S 100/25/00 Li/H einmal nach der oben beschriebenen Methode und einmal durch Extrapolation der Isotherme ermittelt in Diagramm 39 zeigt, führen beide Methoden bei diesen Austauschern zu übereinstimmenden Ergebnissen.

3.11.3 Fehlerbetrachtung

Für den maximalen Fehler von n ergibt sich nach der Gleichung (3.11.3)

$$\Delta n/n = \Delta g_w/g_w + \Delta C/C$$

Die Gewichtsbestimmung war mit der vorhandenen Mettlerwaage mit einer Genauigkeit von ca. 2% durchführbar.

Die Geschwindigkeiten waren mit der verwendeten Anzahl Kugeln auf ca. 4% genau, während bei der Kapazität C ein Fehler von 4% in Rechnung gesetzt werden kann. Es ergibt sich also ein maximaler Gesamtfehler von ungefähr 10%.

Tabelle 39: g als Funktion der Reynoldszahl

$T = 25^{o}C$,

$\eta_{H_2O} = o,894.1o^{-2}$ (g cm^{-1} sec^{-1})

$\rho_{H_2O} = o,997o7$ (g cm^{-3})

$g.1o^{5}$ (g)	Re
1,38o	1o
1,644	11
1,926	12
2,226	13
2,54o	14
2,87o	15
3,211	16
3,564	17
3,928	18
4,3o2	19
4,683	2o

$$g = \frac{\eta^2 \pi}{8 \rho} (5,o49 - 6,64.1o^{-2} Re) Re^2$$

Diagramm 38: g als Funktion der Reynoldszahl

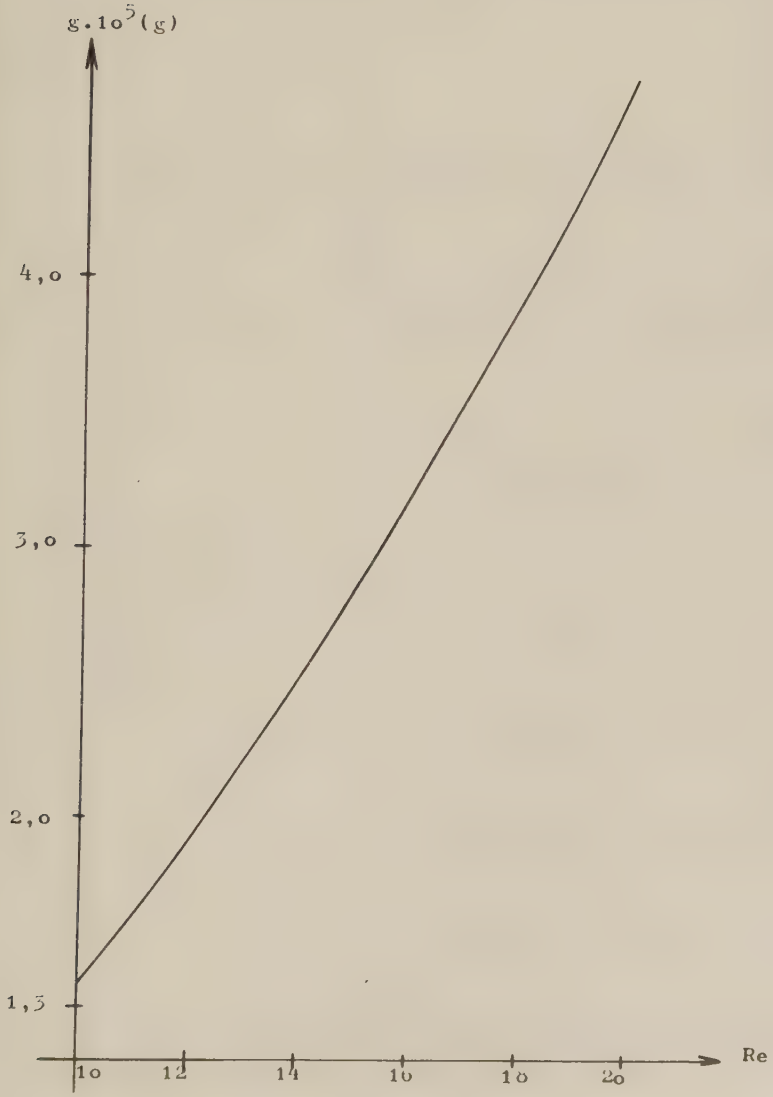
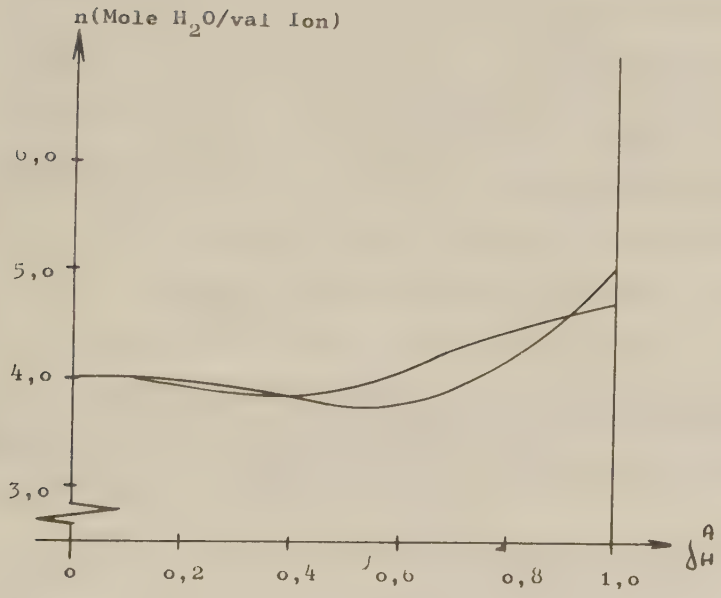


Tabelle 4o: Wasseraufnahme bei a_w=1,ooo (Vollquellung) mit der Kugelfallmethode gemessen.

Austauscher: S1oo/25/oo System Li/H

δ_H^A	G(g)	N.$1o^4$	g.$1o^5$(g)	Re	u(cm/sec)	g_w.$1o^5$(g)	g_{tr}.$1o^5$(g)	n(Mole H_2O/v.I)	r.$1o^2$(cm)
o,ooo	o,816o	2,186	3,733	17,5	2,93	2,9487	8,7979	4,oo	1,92oo
o,188	o,8o3o	2,186	3,673	17,4	2,92	2,9o64	8,7481	3,98	1,912o
o,292	o,793o	2,186	3,628	17,2	2,89	2,8347	8,72o5	3,88	1,899o
o,536	o,7815	2,186	3,575	17,o	2,83	3,o717	8,6559	4,24	1,953o
o,775	o,769o	2,186	3,518	16,9	2,8o	3,1949	8,5926	4,44	1,981o
o,9oo	o,763o	2,186	3,49o	16,8	2,55	5,6753	8,568o	7,91	2,5761
1,ooo	o,76o5	2,186	3,279	16,7	2,75	3,3741	8,533o	4,72	2,o193

Diagramm 39: Vergleich der Vollquellungswerte(durch Extrapolation der Isotherme auf a_w=1,000 und durch Kugelfallmethode ermittelt).Austauscher:S15o/25/oo System Li/H



4. Quellungsdruck

4.1 Definition des Quellendruckes

Ein Polyelektrolyt, wie wir am Beispiel der Polystryrolsulphonsäure sehr deutlich sehen, nimmt das reine Lösungsmittel, in unserem Falle Wasser, bis zur unendlichen Verdünnung auf. Es kann kein endlicher Wert für die Wasseraufnahme angegeben werden; sie ist verdünnungslabil. Vernetzt man nun diese Polystryrolsulphonsäure, so wird die Wassersättigung schon bei einem endlichen Wert erreicht, wie wir aus den Experimenten in Kapitel 3 sahen. Die vernetzte Polystyrolsulphonsäure ist also nicht mehr wasserlöslich. Der durch die Vernetzung hinzukommende Quellungsdruck π wirkt hier verdünnungsstabilisierend, indem er das chemische Potential des Lösungsmittels μ_L' erhöht und damit einen Gleichgewichtszustand mit dem chemischen Potential des reinen Lösungsmittels μ_L^o herstellt. Für den Gleichgewichtszustand gilt:

$$\mu_L^o = \mu_L' + V_L \pi =: \mu_L'' \qquad (4.1.1)$$

V_L ist das Volumen des Lösungsmittels
μ_L'' ist das chemische Potential des Lösungsmittels im Austauscher.

Setzt man in diese Gleichung (4.1.1) noch die geeigneten Ausdrücke für die chemischen Potentiale ein, so ergibt sich für den Quellungsdruck π folgender Ausdruck:

$$\pi = \frac{R\,T}{V_L}(\ln a_w' - \ln a_w'') \qquad (4.1.2)$$

Der Quellungsdruck π ist also aus der Differenz der Logarithmen der Wasseraktivität der Polystyrolsulphonsäure a'_w und des vernetzten Austauschers a''_w bei gleichem Wassergehalt n bestimmbar. Man verwendet nun die für Sorptionsisothermen die Darstellung $\frac{55,5}{n} = m = f(-\ln a_w)$. (Siehe dazu die Abb. 13).

Wie man sieht, kann man aus diesem Diagramm die Differenz $\ln a'_w - \ln a''_w$ direkt ablesen und somit leicht den Quellungsdruck π berechnen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der Quellungsdruck nicht mit dem osmotischen Druck zu verwechseln ist. Es ist ferner zu bemerken, daß der Quellungsdruck π im Punkte S sein Vorzeichen wechselt.

4.2 Ergebnisse

In den folgenden Diagrammen 40 - 45 a haben wir die Sorptionsisothermen in der Form $m = f(-\ln a_w)$ dargestellt und den Punkt S graphisch ermittelt.

Ferner ist in den Diagrammen 46 und 47 der osmotische Druck π als Funktion der Anzahl sorbierter Mole Wasser für das System Li/H am Austauscher Membran und S 100/25/00 dargestellt.

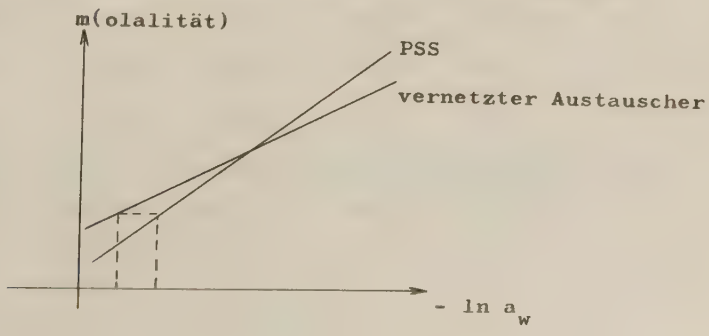


Abb. 13

Tabelle 41: $m = f(-\ln a_w)$ Austauscher: PSS System Li/H

$-\ln a_w$	m(Molalität)				
2,198	81,26	62,3o	77,2o	71,4o	53,37
1,1o9	4o,9o	31,2o	36,5o	39,3o	25,58
o,849	32,17	21,9o	28,5o	27,o5	19,54
o,64o	22,3o	16,oo	18,8o	19,8o	14,42
o,345	13,7o	11,6o	12,o2	11,79	1o,51
o,171	7,73	7,1o	7,67	7,35	6,87
o,o78	5,6o	4,63	4,81	4,76	3,97
o,o2o	3,93	3,35	3,68	3,56	3,89
	$\int_H^A$ = o,ooo	o,23o	o,4oo	o,7oo	1,ooo

Tabelle 42: $m = f(-\ln a_w)$ Austauscher: S1oo/1o/oo System Li/H

$-\ln a_w$	m (Molalität)					
2,198	61,3o	47,9o	63,2o	6o,49	49,82	34,77
1,1o9	34,7o	28,8o	32,4o	3o,6o	26,o6	2o,36
o,849	25,oo	22,7o	24,9o	23,8o	2o,86	17,o2
o,64o	19,7o	17,o5	18,25	17,7o	15,84	13,48
o,345	15,1o	13,o4	13,65	13,57	12,27	1o,56
o,171	11,oo	9,82	1o,38	9,96	9,57	8,83
o,o78	9,14	7,83	8,37	8,4o	7,96	6,98
o,o2o	7,52	6,67	7,12	7,32	6,72	6,o5
	$\int_H^A$ = o,ooo	o,2oo	o,4oo	o,6oo	o,8oo	1,ooo

Diagramm 4o: m = f(ln a_w) Austauscher: PSS

System Li/H

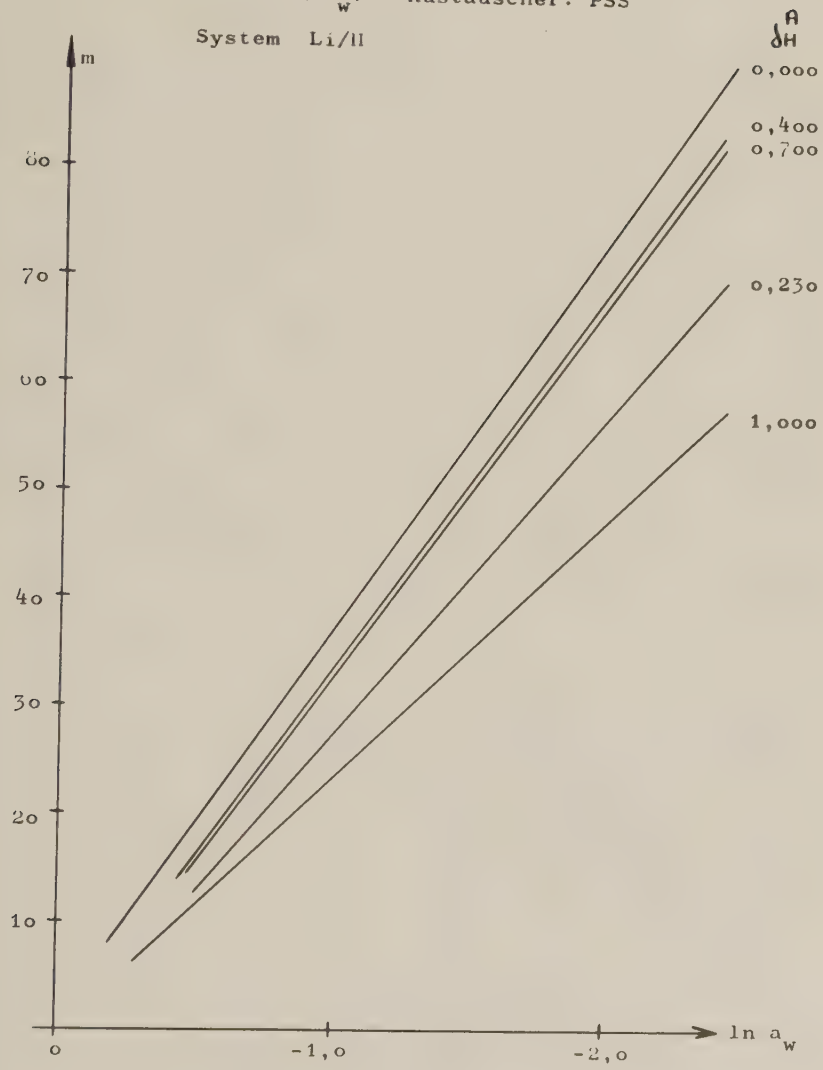


Diagramm 41: m = f(ln a_w) Austauscher S1oo/1o/oo

System L1/H

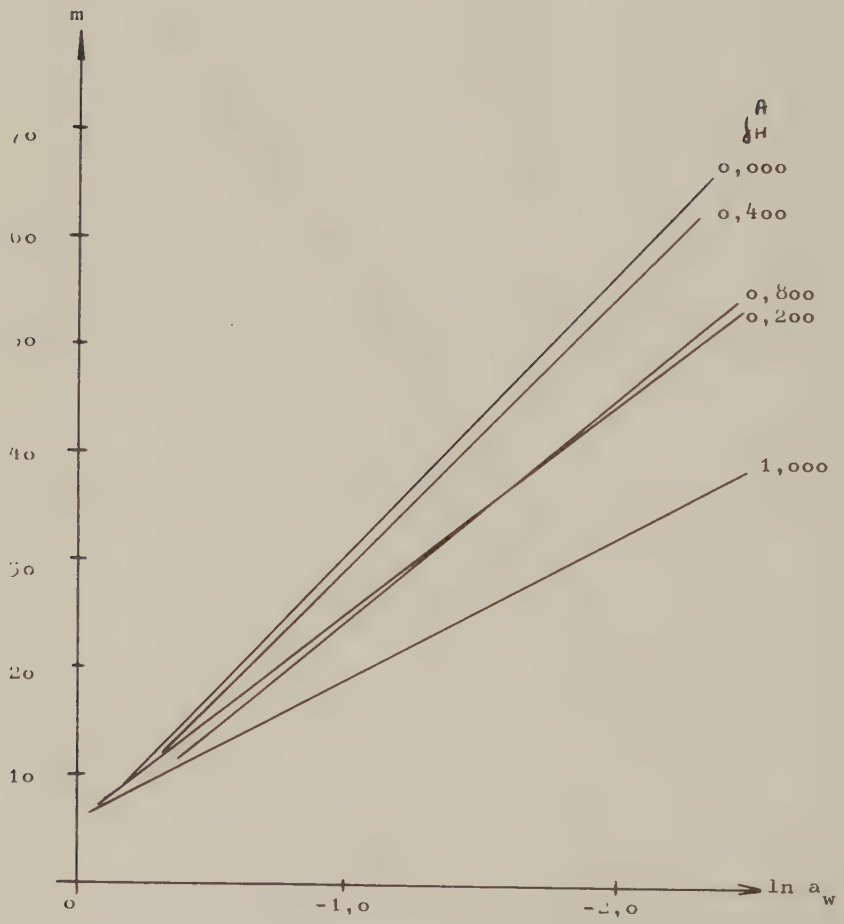


Tabelle 43: m = f(-ln a_w) Austauscher: S1oo/25/oo System Li/H

-ln a_w	m (Molalität)				
2,198	43,6o	5o,7o	38,41	41,6o	34,24
1,1o9	28,5o	31,3o	28,o2	24,73	21,74
o,849	24,5o	26,oo	24,19	22,oo	19,7o
o,64o	2o,55	22,1o	19,65	18,62	15,77
o,345	17,95	19,45	18,42	16,86	13,89
o,171	16,oo	16,8o	16,23	15,19	12,13
o,o78	15,3o	15,9o	15,1o	14,14	11,o9
o,o2o	12,9o	14,7o	14,65	13,11	11,o9
$\int_H^A$ =	o,ooo	o,54o	o,7oo	o,78o	1,ooo

Tabelle 44: m = f(-ln a_w) Austauscher: Membran System Li/H

-ln a_w	m (Molalität)					
2,198	46,8o	14,o5	22,2o	23,18	2o,3o	12,8o
1,1o9	2o,2o	9,8o	14,5o	15,85	13,45	9,64
o,849	16,oo	9,1o	12,4o	13,55	11,35	8,4o
o,64o	14,35	7,24	8,62	1o,25	8,7o	6,91
o,345	8,3o	5,83	6,92	7,85	6,7o	5,68
o,171	5,95	4,37	5,32	5,66	5,21	4,23
o,o78	4,84	3,48	3,95	4,63	3,63	3,37
o,o2o	3,7o	2,78	3,21	3,56	2,92	2,52
$\int_H^A$ =	o,ooo	o,235	o,48o	o,635	o,85o	1,ooo

Diagramm 42: $m = f(\ln a_w)$ Austauscher: S1oo/25/oo

System L_1/H

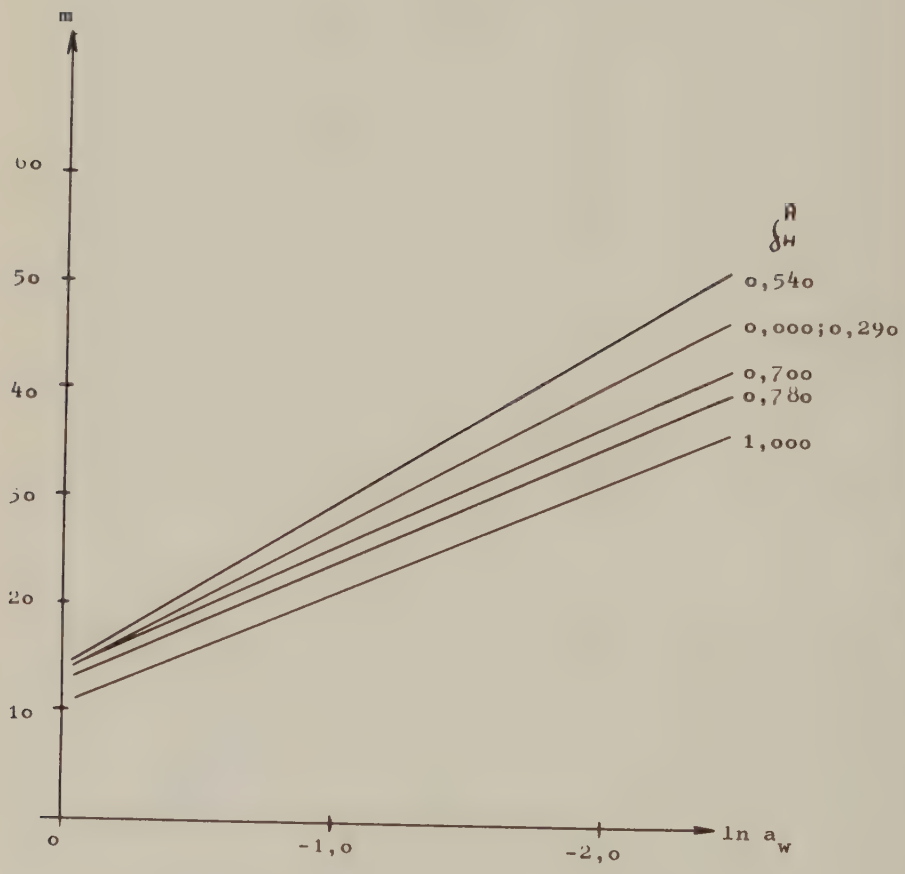


Diagramm 45: m = f(ln a_w) Membran System L1/H

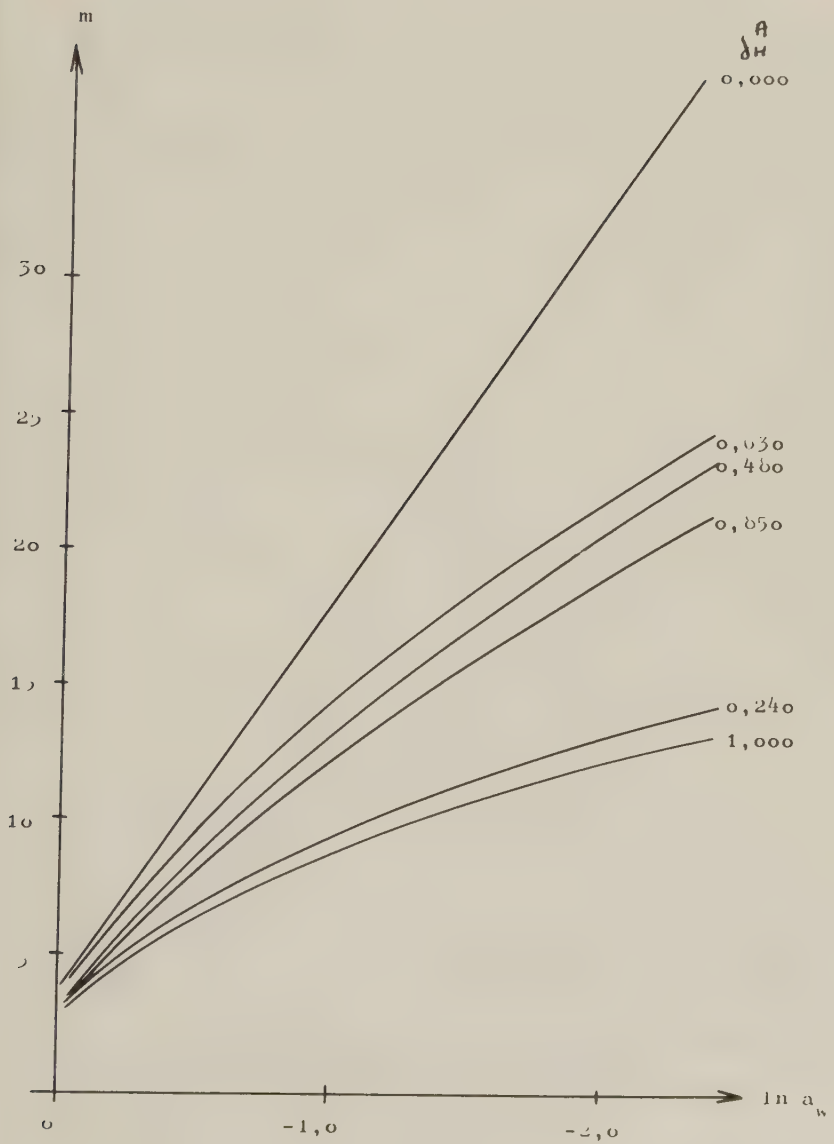


Diagramm 44: m = f(ln a_w);Vergleich: PSS und Membran

System Li/H

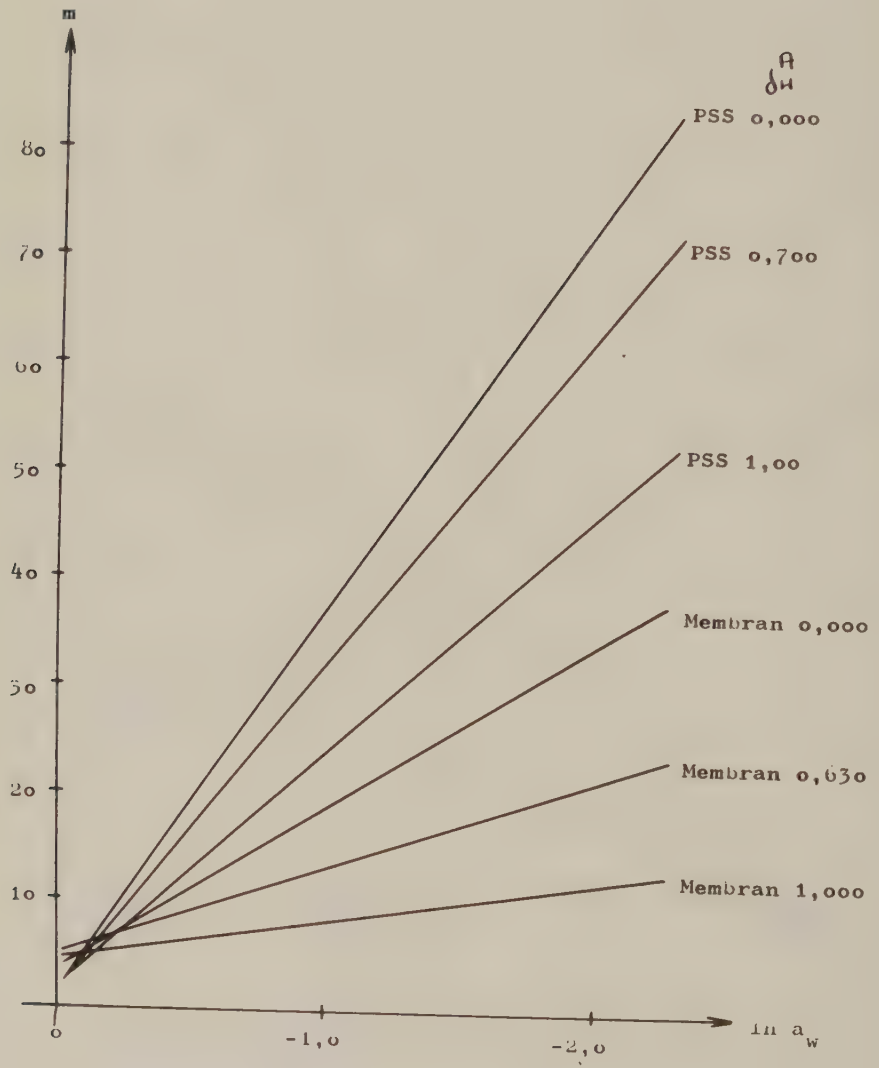


Diagramm 45: m = f(ln a_w); Vergleich: S1oo/25/oo und PSS

System L1/H

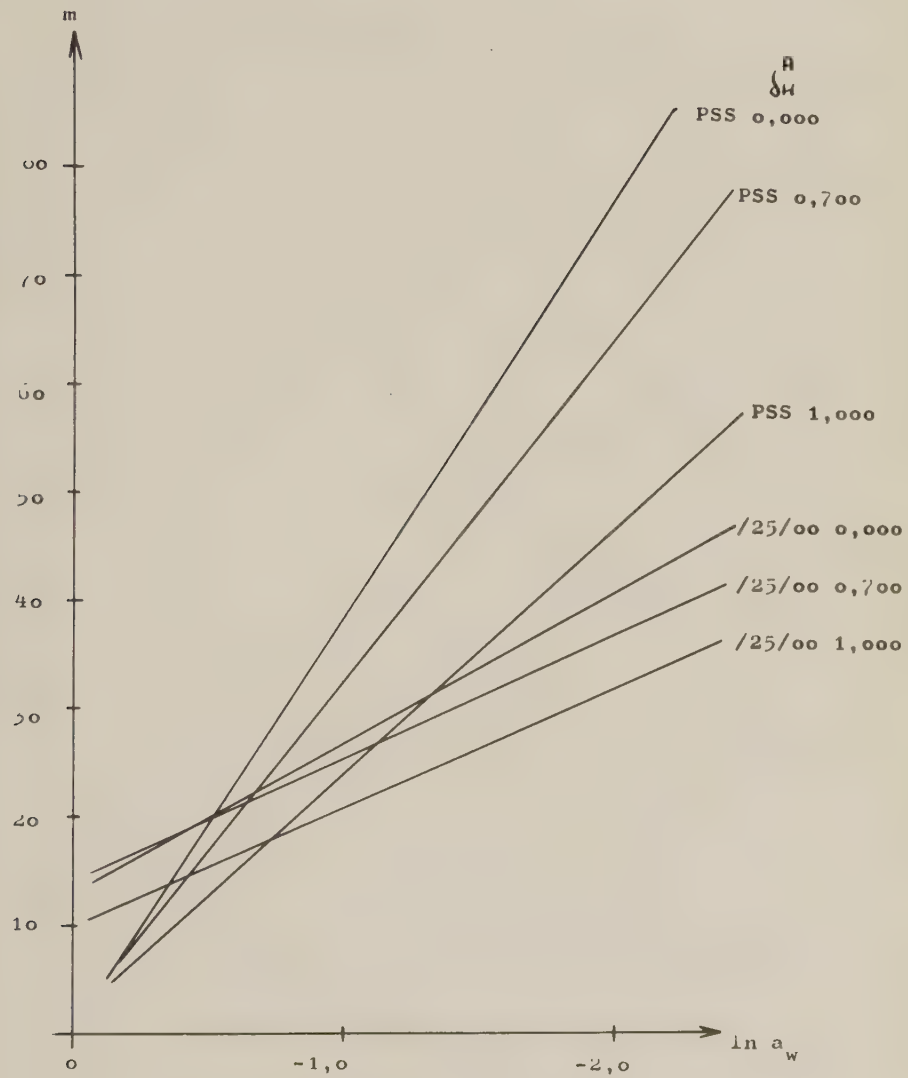


Tabelle 45: $m = f(-\ln a_w)$ Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

$-\ln a_w$	m (Molalität)	
2,198	29,66	3o,oo
1,1o9	19,64	21,4o
o,849	16,97	18,4o
o,64o	14,21	15,5o
o,345	12,13	13,3o
o,171	1o,59	11,1o
o,o78	8,9o	9,74
o,o2o	7,25	8,oo
	$\int_H^A$ = 1,ooo	o,73o

Diagramm 45a: m = f(ln a_w); Vergleich: PSS und S100/25/50
System L1/H

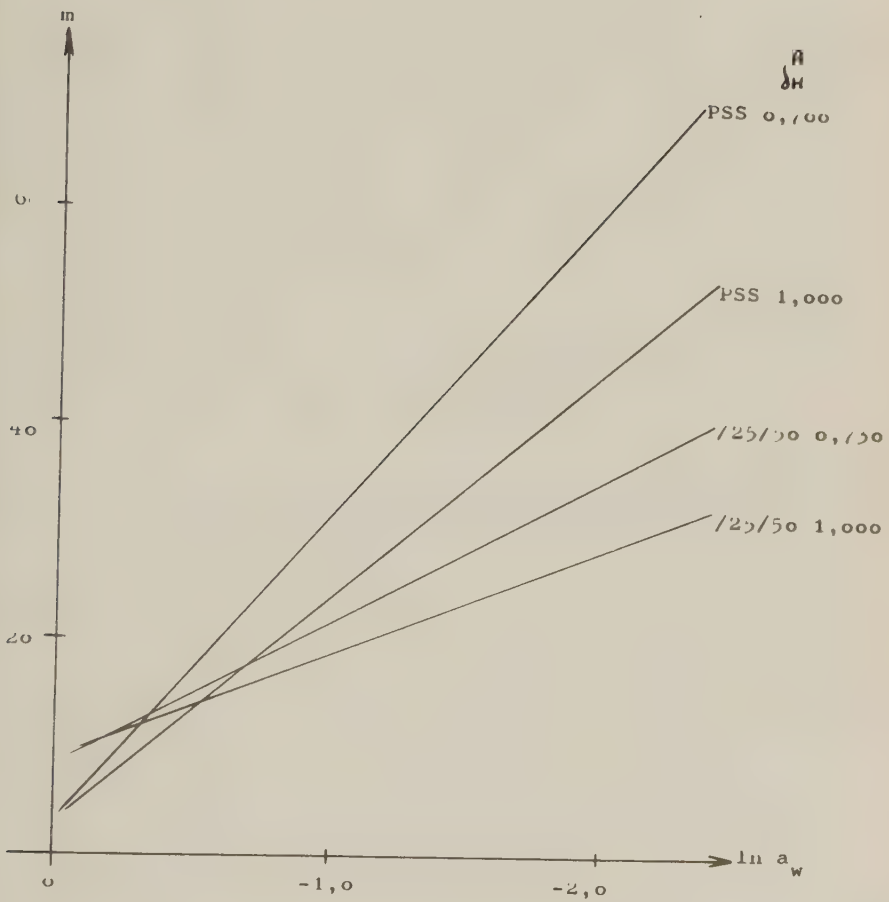


Tabelle 45a: Quellungsdruck als Funktion der Anzahl Mole Wasser

Austauscher: Membran System Li/H

n(Mole H_2O/val Ion)	m		π (kg/cm^2)	
11,1o	5,o	o	-14o,5	o
8,5o	6,5	98	o	59o
6,95	8,o	14o	253	898
5,55	1o,o	281	45o	159o
4,63	12,o	393	7o2	219o
		$\int_H^A$ = o,ooo	o,7oo	1,ooo

Tabelle 46: Quellungsdruck als Funktion der Anzahl Mole Wasser

Austauscher: S1oo/25/oo System Li/H

n(Mole H_2O/val Ion)	m		π (kg/cm^2)	
3,7o	15,o	-338	-492	-168
3,17	17,5	-183	-151	o
2,78	2o,o	o	- 98	168
2,58	21,5	84,5	o	281
2,22	25,o	323	3o8	5o6
1,85	3o,o	646	675	844
		$\int_H^A$ = o,ooo	o,7oo	1,ooo

Diagramm 46: Quellungsdruck π als Funktion der Molalität

Membran System Li/H

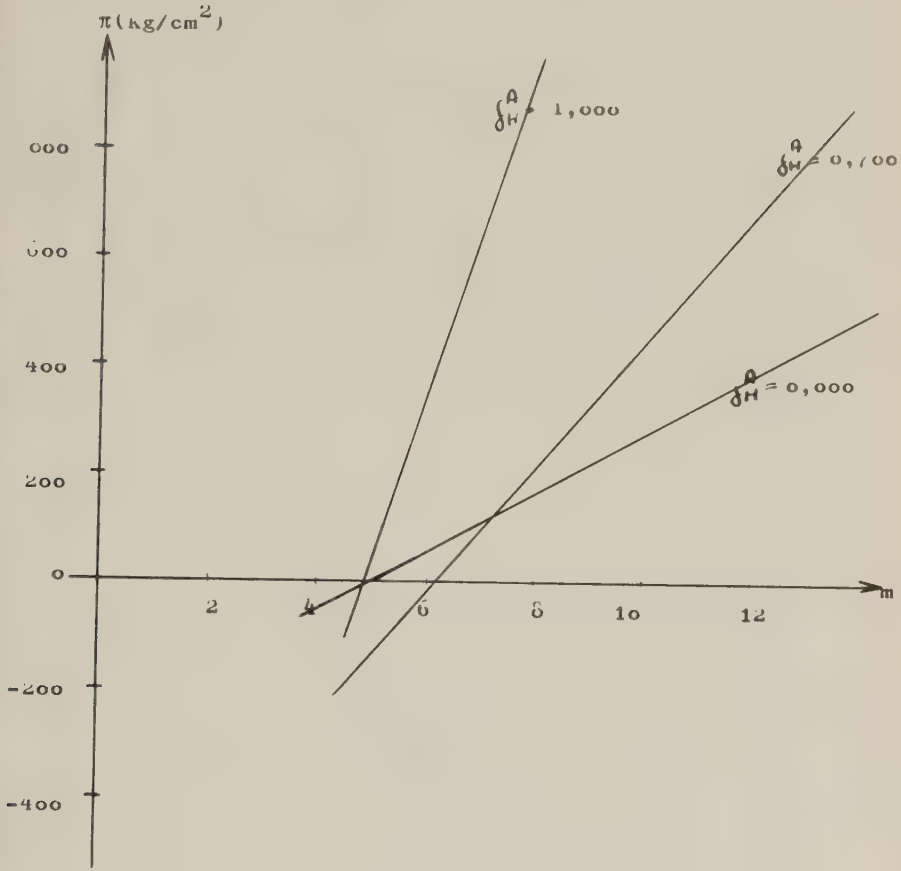
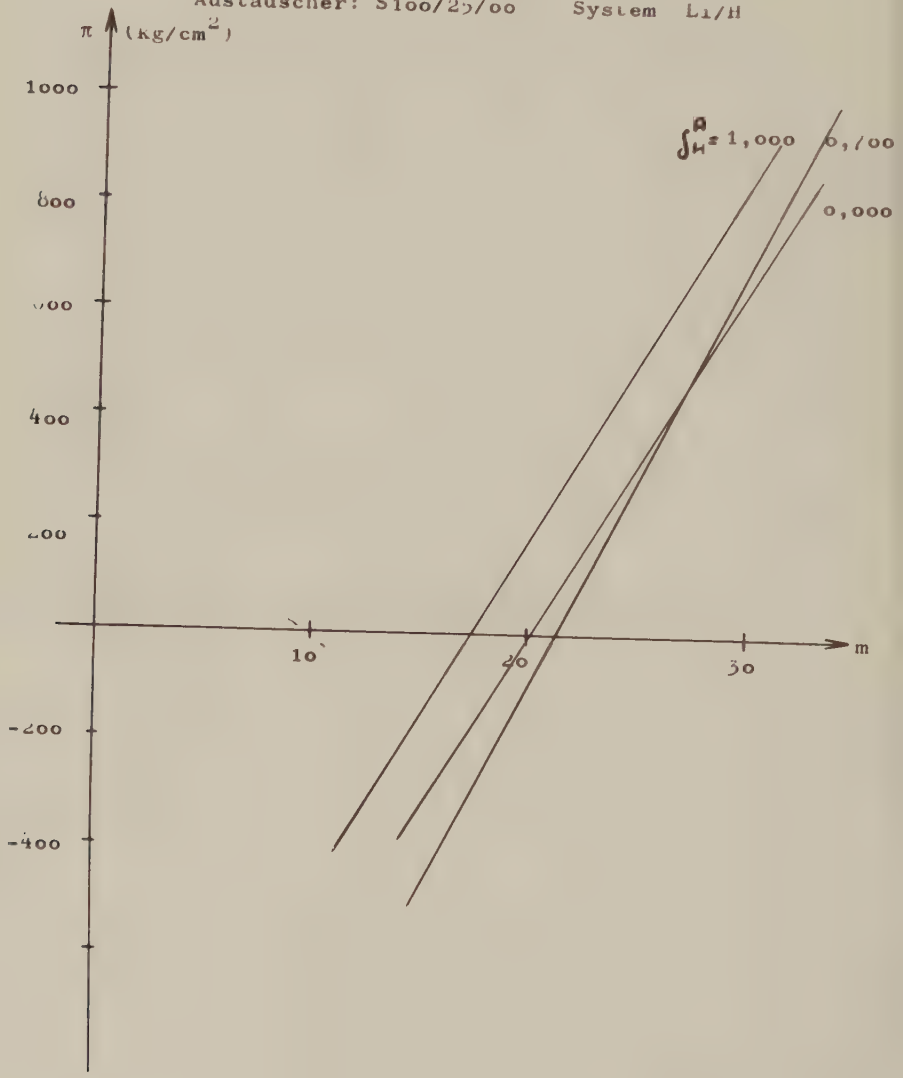


Diagramm 47: Quellungsdruck π als Funktion der Molalität

Austauscher: S100/25/00 System Li/H



4.3 Fehlerabschätzung

Eine gesonderte Fehlerabschätzung ist hier nicht nötig, da es sich um eine andere Darstellungsart der Wassersorptionsisothermen handelt. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist somit wie auch in Kapitel 3 mit 2% anzugeben. Für den Quellungsdruck π , der nach Formel (4.1.2) errechnet ist, ist eine Fehlerabschätzung von 4% ausreichend, da zur Genauigkeit der Isothermen von 2% noch eine Zeichenungenauigkeit von ca. 2% hinzukommt.

5. Kinetik

5.1 Transportgleichung

Bringt man einen mit der Ionensorte i beladenen Austauscher in eine Lösung mit der Ionensorte k, so wird ein Austauschvorgang eintreten. Die Ionen i des Austauschers werden in die Lösung eintreten und die Ionen k der Lösung in den Austauscher. Eine charakteristische Größe, um die Geschwindigkeit dieses Vorgangs zu beschreiben, ist der Diffusionskoeffizient D mit der Dimension cm^2/sec.

Unter s t a t i o n ä r e n Bedingungen $dc/dt = o$ und $div\ J = o$ ergibt sich für den Ionenstrom J beim Ionenaustausch folgende Gesetzmäßigkeit.

$$J = 1/q\ dn/dt = -D\ grad\ c \qquad (5.1.1)$$

Wird nun der Austauschvorgang unter n i c h t s t a t i o n ä r e n Versuchsbedingungen durchgeführt, so ist nun der Strom J nicht mehr konstant. Er gehorcht in diesem Fall der Kontinuitätsgleichung

$$div\ J + \partial c/\partial t = o \qquad (5.1.2)$$

Setzen wir das erste Fick'sche Gesetz Gl. (5.1.1) in diese Kontinuitätsgleichung Gl. (5.1.2) ein, so erhalten wir das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = div\ (\ D\ grad\ c\ ) \qquad (5.1.3)$$

Diese Gleichung ist eine nichtlineare, partielle Differentialgleichung. Wenn der Diffusionskoeffizient konstant ist, - dies ist für kleine Konzentrationsgradienten erfüllt - so gilt anstelle der Gl. (5.1.3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \text{ div grad } c \qquad (5.1.4)$$

Für kugelsymmetrische Systeme, wie es Austauscherkugeln darstellen, mit denen wir uns beschäftigen wollen, erhalten wir:

$$\frac{\partial (r\,c)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\,c) \qquad (5.1.5)$$

Für variable Randbedingungen findet man (27) als Lösung dieser Gleichung:

$$q(1-F) = \frac{6}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left(- n^2 \pi^2 \frac{D}{r_o^2} \frac{t}{q^2}\right) \qquad (5.1.6)$$

mit

$$F = \frac{Q(t) - Q(t=\infty)}{Q(t=\infty) - Q(t=o)} \qquad (5.1.7)$$

$Q(t)$ ist die Menge, der zur Zeit t sorbierten Ionen
$Q(t=o)$ " " " " " " $t=o$ " "
$Q(t=\infty)$ ist die maximal austauschbare Ionenmenge
$q := r/r_o$ gibt die Quellung oder Schrumpfung der Austauscherkugel wieder. r_o ist der Radius des Austauschers zu Beginn $t = o$ und r zur Zeit t.

Wie Dickel und Richter (23) in Einklang mit Pulido (28) mit mikroskopischen Untersuchungen nachweisen konnten, schwankt der Durchmesser der Kugel beim Austausch nur um etwa 3 - 5%. Somit ist es innerhalb der Fehlergrenzen erlaubt, den Faktor $q = 1$ zu setzen.

Für diesen Fall folgt für Gleichung (5.1.6):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp(- n^2 \pi^2 \frac{D}{r_o^2} t) \qquad (5.1.8)$$

Wir haben jetzt den Fall, daß Gleichung (5.1.8) eine Lösung für feste Randwerte von Gleichung (5.1.5) repräsentiert.

Setzen wir

$$B := \frac{D \pi^2}{r_o^2} \qquad (5.1.9)$$

in die Gleichung (5.1.8) ein, so folgt:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp(- n^2 Bt) \qquad (5.1.10)$$

Die Gleichungen (5.1.9) und (5.1.10) gestatten uns jetzt, den Diffusionskoeffizienten D zu berechnen.

5.2 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

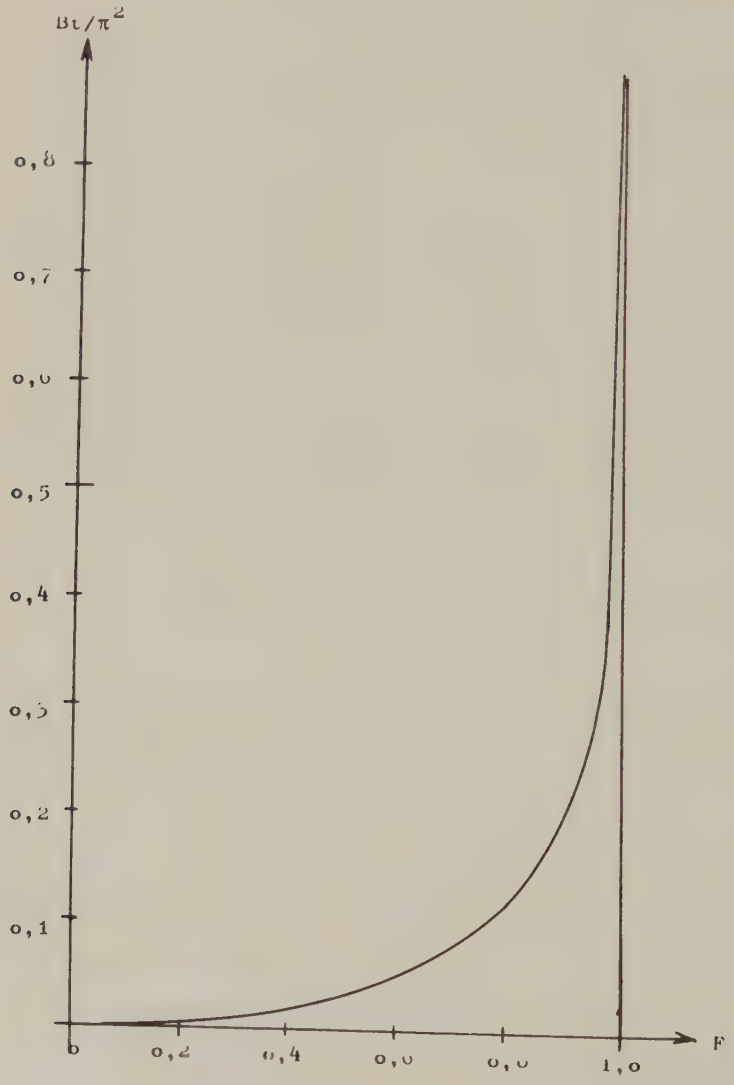
Meßbar sind beim Ionenaustausch die Größen $Q(t=o)$, $Q(t=\infty)$ und $Q(t)$. Aus diesen Werten kann man den Wert für F nach Gleichung (5.1.7) berechnen.

Boyd, Adamson und Myers haben die Funktion der Gleichung (5.1.10) in der Form $(1-F) = f(\frac{B t}{\pi^2})$ tabelliert. (Siehe Tabelle 47 und Diagramm 48). Auf Grund dieser Tabelle ist es möglich, für jeden F - Wert den zugehörigen $\frac{B t}{\pi^2}$ - Wert abzulesen. Diese $\frac{B t}{\pi^2}$ - Werte trägt man gegen die entsprechenden Austauschzeiten an. Aus der Steigung der Kurve $\frac{B t}{\pi^2} = f(t$ läßt sich B/π^2 und somit aus der Formel (5.1.9) der Diffusionskoeffizient D ermitteln.

abelle 47: Eichkurve $Bt/\pi^2 = f(F)$

Bt/π^2	F
o,ooo5	o,o742
o,oo1	o,1o4o
o,oo2	o,1454
o,oo3	o,1764
o,oo5	o,2244
o,oo7	o,2622
o,o1	o,3o85
o,o2	o,4187
o,o3	o,4913
o,o5	o,6o61
o,o7	o,6856
o,1	o,77o5
o,2	o,915o
o,3	o,9685
o,5	o,9956
o,7	o,9999
1,ooo	1,oooo

Diagramm 48: Eichkurve $Bt/\pi^2 = f(F)$



5.3 Durchführung der Versuche

Für unsere differentiellen Untersuchungen der nichtstationären Diffusion wurden Austauscherkörner des Types Lewatit S 100/25/50 gewählt. Die ausgesiebten Austauscherkörner hatten einen Durchmesser von 0,5 mm . Sämtliche verwendeten Außenlösungen waren 1n .

Die Selektivität und den BLW haben wir schon bei den Sorptionsexperimenten bestimmt. So war es hier nur noch notwendig, die $Q(t)$, $Q(t=o)$ und $Q(t=\infty)$ - Werte zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde der geeignet vorbehandelte Austauscher - damit war $Q(t=o)$ festgelegt - verschieden lange Zeit mit einer gewünschten Außenlösung in Verbindung gebracht. Hieraus ließ sich durch Titration der $Q(t)$ - Wert gewinnen. Um den $Q(t=\infty)$ - Wert zu erhalten, betropften wir die Probe mit der gewünschten Außenlösung solange, bis die Probe mit der Lösung im Gleichgewicht war.

5.4 Ergebnisse

In den Tabellen 48 und 49 sind die gemessenen Austauschzeiten t , die titrierten Q - Werte, die berechneten F - Werte und $B\,t$ - Werte und die Konzentrationsdifferenz für das System Li/H des Austauschers S 100/25/50 eingetragen. Diagramm 49 stellt die Funktion $B\,t\,/\,\pi^2 = f(t)$ für die ausgeführten Messungen dar. Aus der Steigung der Geraden im $B\,t/\pi^2$ - t - Diagramm, die wir nach der Methode der Kleinsten Quadrate (30) bestimmten, ließ sich der

Diffusionskoeffizient D bestimmen (Formel (5.1.9)). Die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle 50 mit den zugehörigen Konzentrationsdifferenzen erfaßt und in Diagramm 50 als Funktion des Molenbruches δ_H^A dargestellt. Wir erhalten hier für Hin- und Rückreaktion, wie man aus Diagramm 50 sieht, teils zusammenfallende, teils unterschiedliche Werte. In der anschließenden Diskussion der Ergebnisse werden wir versuchen, diesen Sachverhalt mit der Wassergehaltsänderung beim Austausch zu erklären.

Tabelle 48: Austausch nach höheren δ_H^∞-Werten

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

δ_H^o / δ_H^∞	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	o	-	-	
o,ooo	13,o	1,45	o,675	o,o7	
	2o,8	1,7o	o,79	o,115	$4,58.1o^{-6}$
	26,5	1,85	o,86	o,16	
o,21o	35,8	2,oo	o,93	o,225	
	∞	2,15	-	-	
	o	4,9o	-	-	
o,49o	2o,2	5,8o	o,42	o,o2	
	31,4	5,9o	o,48	o,o25	$3,78.1o^{-7}$
	39,8	5,95	o,49	o,o3	
o,7oo	45,1	6,oo	o,52	o,o35	
	∞	7,oo	-	-	
	o	8,35	-	-	
o,83o	12,8	9,o5	o,4o	o,o2	
	18,6	9,15	o,46	o,o25	
	24,2	9,75	o,8o	o,12	$6,56.1o^{-6}$
	29,8	9,92	o,9o	o,175	
	31,4	9,95	o,92	o,2o	
1,ooo	34,4	9,95	o,92	o,2o	
	∞	1o,1o	-	-	

Tabelle 49: Austausch nach niedrigeren δ_H^∞ -Werten

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

$\delta_H^o / \delta_H^\infty$	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	1o,1o	-	-	
1,ooo	22,4	9,4o	o,4o	o,o25	
	3o,o	9,o3	o,61	o,o5	
	35,6	8,9o	o,69	o,o75	$2,o6.1o^{-6}$
	45,2	8,75	o,77	o,1o	
o,85o	57,4	8,65	o,83	o,14	
	∞	8,35	-	-	
	o	7,oo	-	-	
o,7oo	15,o	6,15	o,4o	o,o18	
	19,9	6,1o	o,42	o,o2	
	3o,8	6,oo	o,48	o,o25	$3,78.1o^{-7}$
	39,4	5,95	o,49	o,o3	
o,49o	44,6	5,9o	o,53	o,o35	
	∞	4,9o	-	-	
	o	2,15	-	-	
o,21o	13,2	1,25	o,42	o,o2	
	21,8	1,oo	o,54	o,o4	
	23,o	o,85	o,63	o,o5	
	35,4	o,7o	o,68	o,o75	
o,ooo	4o,6	o,6o	o,72	o,o9	
	∞	o,oo	-	-	

Diagramm 49: Ionenaustausch Bt/π^2 = 1(1) Austauscher: S100/23/30

System Li/H

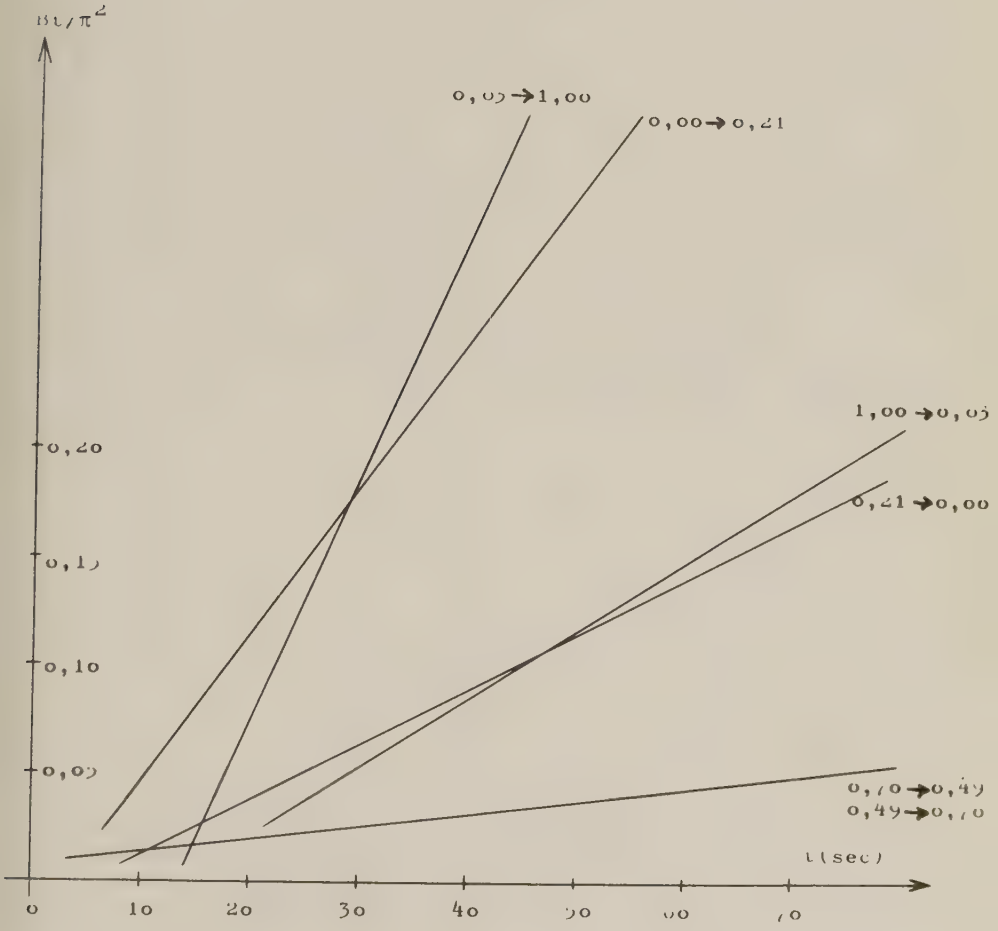
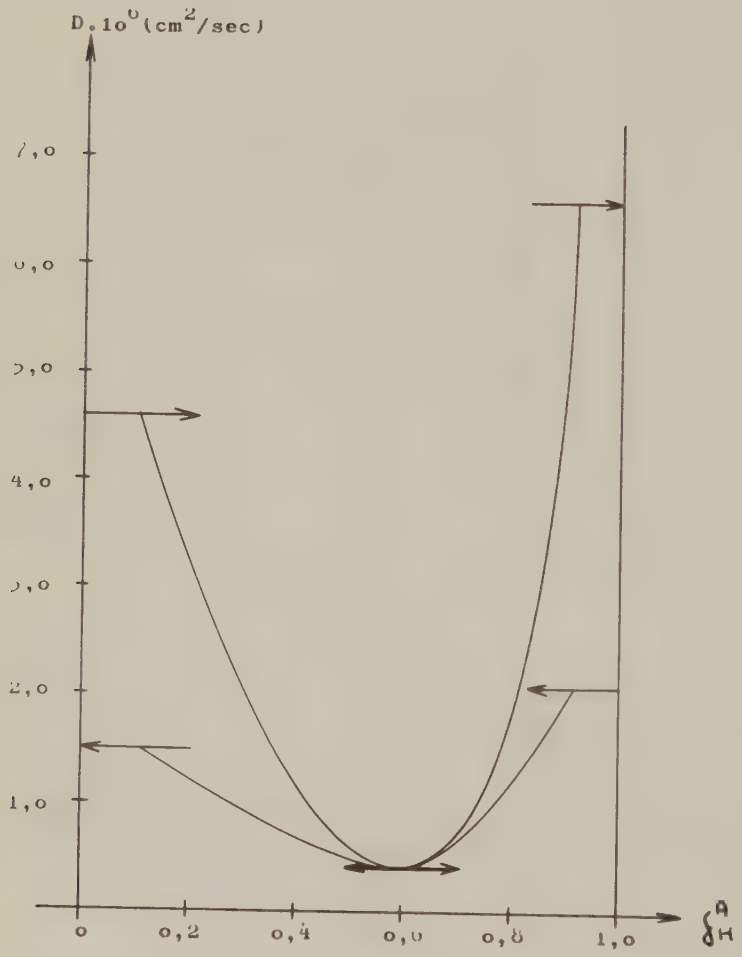


Diagramm 5o: Diffusionskoeffizient als Funktion des Molenbruchs

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H



5.5 Anfangspunkt - Endpunktproblem

Während die vorangegangenen Experimente das Ziel hatten, Aufschlüsse über das Sorptionsverhalten und Quellungsverhalten von Ionenaustauschern, sowie einen funktionellen Zusammenhang zwischen der Änderung des Wassergehaltes beim Ionenaustausch und dem osmotischen Sprung zu geben, zielen die im Folgenden beschriebenen Experimente darauf ab, den experimentellen Beweis zu liefern, daß der Ionenaustausch mathematisch als Variationsproblem zu behandeln sei. Es soll hier der Versuch gemacht werden, einen geeigneten mathematischen Formalismus zur Behandlung des Problems zu entwickeln und ihn durch Experimente zu untermauern.

5.6 Ergebnisse

Unter dem Aspekt, daß auch die nichtstationäre Diffusion als Variationsproblem aufzufassen sei, haben wir das System Li/H mit dem Austauscher S 100/25/50 untersucht. Es war nun entscheidend, ob der Diffusionskoeffizient nur von der Anfangskonzentration oder von der Endkonzentration oder von beiden abhängt. Wir haben dazu in der in Kapitel 5.3 beschriebenen Weise den Diffusionskoeffizienten bei konstanten Anfangskonzentrationen und variablen Endkonzentrationen sowie bei variablen Anfangs- und festen Endkonzentrationen ermittelt. Wie wir sehen, hängt der Diffusionskoeffizient nur von der Endkonzentration ab.

Tabellen 50 bis 54 fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Es sind hier die Anfangs- und Endkonzentrationen und die entsprechenden Diffusionskoeffizienten angegeben. Die Diagramme 51 und 52 stellen die Ergebnisse graphisch dar. Dabei ist zu der Darstellungsart in Diagramm 52 folgendes zu sagen: Es wurde nicht eine $D = f(\delta_H^A)$ - Darstellungsart gewählt, sondern der Variationsrechnung entsprechend eine $D\,t = f(t)$ - Darstellung.

Dieses Variationsproblem ist durch zwei Parameter, die Anfangs- und Endkonzentration eindeutig festgelegt. In dem Diagramm $D\,t = f(t)$ entspricht einer bestimmten Endkonzentration eine bestimmte Gerade definierter Steigung, die sog. Extremale. Für einen Austauschvorgang auf eine bestimmte Endkonzentration bewegt man sich also längs der entsprechenden Extremale im $D\,t = f(t)$ - Diagramm unabhängig von der Anfangskonzentration.

In Tabelle 55 - 58 und Diagramm 53 und 54 sind die entsprechenden experimentellen Ergebnisse des Systems Na /H, die der Arbeit von D. Körner (9) entnommen sind, unter den Gesichtspunkten eines Anfangs- Endpunktproblems behandelt.

Längs der Extremalen sind die Prozente des relativen Umsatzes angegeben. Man kann also aus dieser Angabe erkennen, wieviel Prozent zu einer bestimmten Zeit bei einem Austauschvorgang umgesetzt sind.

Da jedem Bt/π^2 - Wert durch die Eichkurve eindeutig ein Wert für den relativen Umsatz F zugeordnet ist, ist die Darstellung $Bt/\pi^2 = f(t)$ die analoge lineare Darstellung der Umsatzkurve $F = f(t)$. Aus der Steigung B/π^2 läßt sich, wie erwähnt, der Diffusionskoeffizient errechnen. Die Theorie fordert, daß diese Funktion $Bt/\pi^2 = f(t)$ durch den Nullpunkt laufen muß. Im Experiment wird man jedoch feststellen müssen, daß die Geraden $Bt/\pi^2 = f(t)$ nicht oder nur sehr selten durch den Nullpunkt laufen.

Dieses Abweichen von der Theorie kann mit sog. Anlauferscheinungen erklärt werden:
Zur Zeit $t = o$ (Beginn des Austauschvorgangs) sollte, wie es die mathematische Anfangsbedingung erfordert, an der Oberfläche jeder Austauscherkugel die Endkonzentration vorliegen. Die mathematischen Randbedingungen fordern nicht nur vorgegebene Anfangskonzentrationen, sondern auch vorgegebene Gradienten. Diese Tatsache ist vergleichbar mit einer Anzahl Segelboote, die vor dem Start hinter der Startlinie kreuzen. Sie werden unmittelbar zum Startzeitpunkt $t = o$ alle die Startlinie kreuzen, doch werden nur sehr wenige Segelboote

bereits in Zielrichtung liegen, also die Richtung der Extremalen haben.

Diese Anlaufzeit wirkt sich nun bei der Auswertung der Versuche dahingehend aus, daß die Geraden $B\ t\ /\pi^2 = f(t)$ nicht durch den Ursprung laufen.

Parallele Geraden $B\ t\ /\pi^2 = f(t)$ liefern den gleichen Diffusionskoeffizienten D. Es entsprechen gleichen Umsatzzeiten t unterschiedliche Werte für den relativen Umsatz. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch umgangen, daß wir die angegebenen Werte für den relativen Umsatz im $D\ t = f(t)$ - Diagramm auf die ideale Gerade $B\ t\ /\pi^2 = f(t)$ beziehen, die durch den Nullpunkt geht.

Tabelle 5o: Austausch im Differentiellen (Zusammenfassung)

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

δ_H^o	δ_H^∞	$\Delta\ \delta_H$	$D(cm^2/sec).1o^6$
o,ooo	o,21o	o,21o	4,58
o,49o	o,7oo	o,21o	o,378
o,83o	1,ooo	o,17o	6,56
1,ooo	o,83o	o,17o	2,o6
o,7oo	o,49o	o,21o	o,378
o,21o	o,ooo	o,21o	1,48
o,ooo	o,11o	o,11o	5,1o
o,11o	o,ooo	o,11o	1,48
o,89o	1,ooo	o,11o	6,45
o,49o	o,6oo	o,11o	o,378

Tabelle 51: Austausch auf $\delta_H^A = 0{,}000$

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

δ_H^o / δ_H^∞	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	2,15	-	-	
o,21o	13,2	1,25	o,42	o,o2	
	21,8	1,oo	o,54	o,o4	
	23,o	o,85	o,63	o,o5	$1{,}48.1o^{-6}$
	35,4	o,7o	o,68	o,o75	
o,ooo	4o,6	o,6o	o,73	o,o9	
	∞	o,oo	-	-	
	o	1,1o	-	-	
o,11o	9,8	o,56	o,49	o,o3	
	25,8	o,35	o,68	o,o7	
	38,6	o,26	o,77	o,1o	$1{,}48.1o^{-6}$
o,ooo	56,2	o,2o	o,83	o,14	
	∞	o,oo	-	-	

Tabelle 52: Austausch von δ_H^A = o,ooo aus

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

$\delta_H^o / \delta_H^\infty$	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	o	-	-	
o,ooo	13,o	1,45	o,68	o,o7	
	2o,8	1,7o	o,79	o,115	$4,58.1o^{-6}$
	26,5	1,85	o,86	o,16	
o,21o	35,.8	2,oo	o,93	o,225	
	∞	2,15	-	-	
	o	o	-	-	
o,ooo	6,5	o,67	o,61	o,o5	
	13,o	o,85	o,77	o,1o	
	15,o	o,91	o,83	o,14	$5,1o.1o^{-6}$
	19,o	o,94	o,85	o,15	
o,11o	24,o	o,99	o,9o	o,19	
	∞	1,1o	-	-	

Tabelle 53: Austausch von γ_H^A =o,49o aus

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H

γ_H^o / γ_H^∞	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	D(cm^2/sec)
	o	4,9o	-	-	
o,49o	15,6	5,2o	o,27	o,o1	
	27,4	5,35	o,41	o,o2	
	35,2	5,4o	o,45	o,o25	$3,78.1o^{-7}$
o,6oo	49,8	5,45	o,5o	o,o3	
	∞	6,oo	-	-	
	o	4,9o	-	-	
o,49o	2o,2	5,8o	o,42	o,o2	
	31,4	5,9o	o,48	o,o25	
	39,8	5,95	o,49	o,o3	$3,78.1o^{-7}$
o,7oo	45,1	6,oo	o,52	o,o35	
	∞	7,oo	-	-	

Tabelle 54: Austausch auf δ_H^A =1,000

Austauscher: S1oo/25/5o System L_i/H

δ_H^0 / δ_H^∞	t(sec)	Q(mval)	F	Bt/π^2	$D/cm^2/sec$
	o	8,9o	-	-	
o,89o	1o,7	9,65	o,64	o,o6	
	13,5	9,8o	o,75	o,o95	
	18,8	9,9o	o,85	o,15	$6,45.1o^{-6}$
1,ooo	24,2	1o,oo	o,9o	o,2o	
	∞	1o,1o	-	-	
	o	8,35	-	-	
o,83o	12,8	9,o5	o,4o	o,o2	
	18,6	9,15	o,455	o,o25	
	24,2	9,75	o,8o	o,12	
	29,8	9,92	o,9o	o,175	$6,56.1o^{-6}$
	31,4	9,95	o,92	o,2o	
1,ooo	34,4	9,95	o,92	o,2o	
	∞	1ϙ,1o	-	-	

Diagramm 51: Ionenaustausch $Bt/\pi^2=f(t)$ Austauscher: S100/2?/?

System Li/H

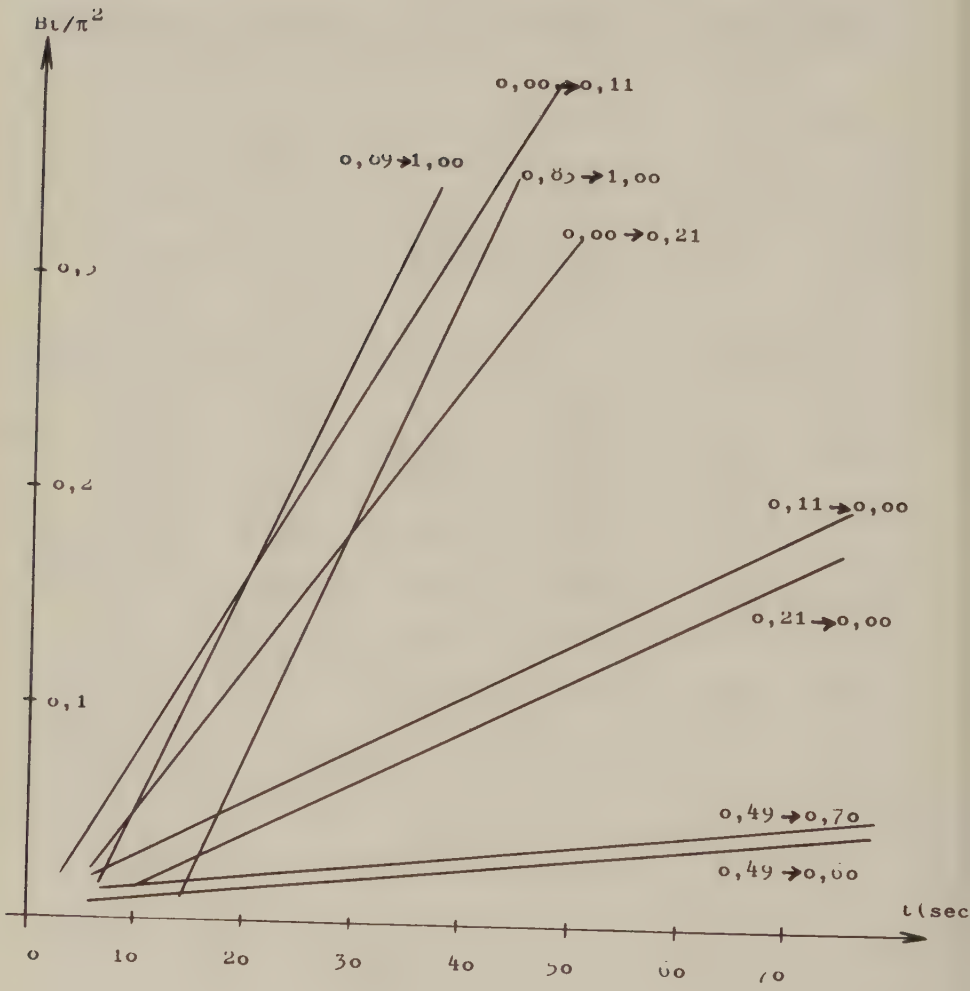


Diagramm 52: Dt = f(t) Austauscher: S1oo/25/5o

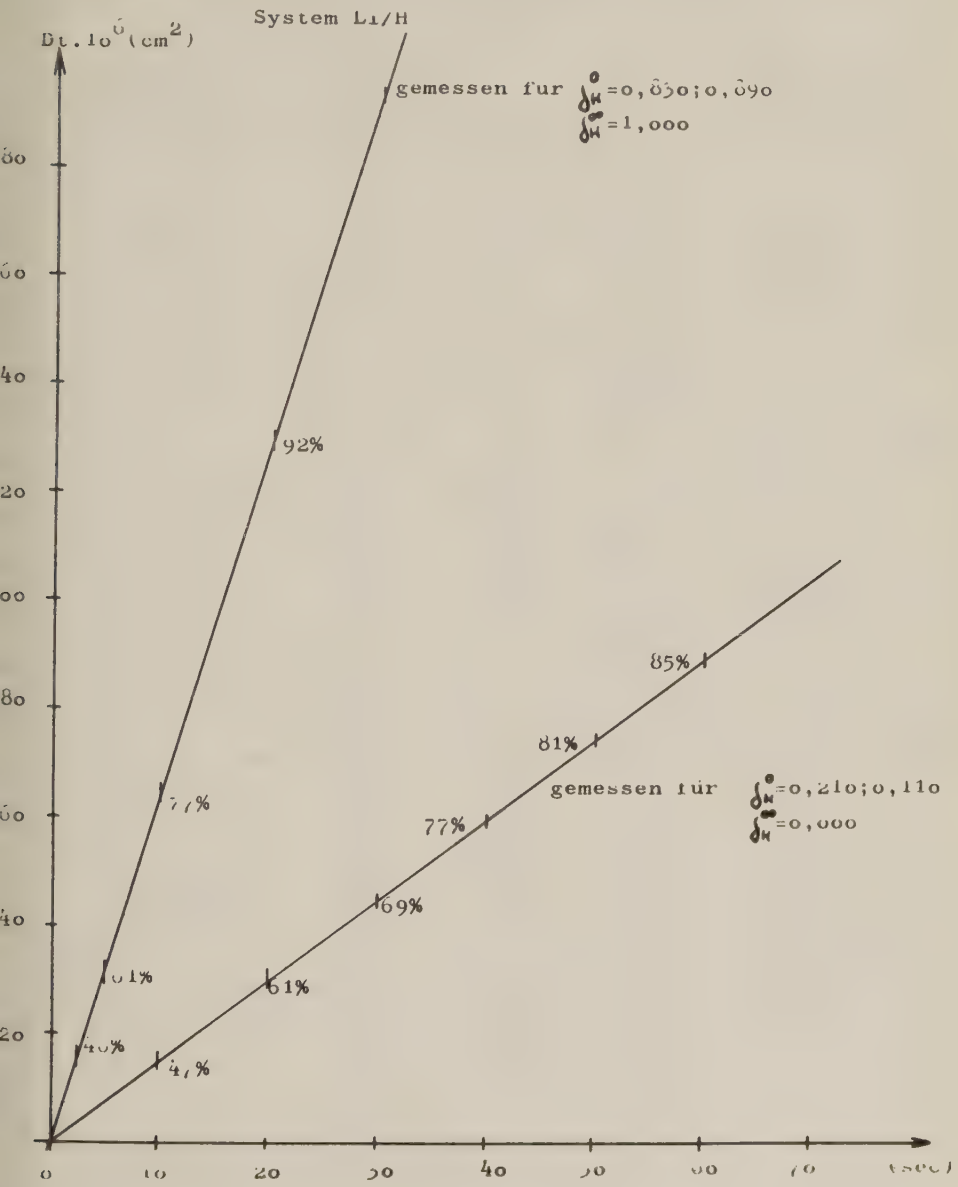


Tabelle 55: Austausch auf $\delta^{n}_{Na} = 0{,}000$ (Literatur 9 entnommen)

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

$\delta^{o}_{Na}/\delta^{oo}_{Na}$	t(sec)	Q(mval)	F	Bt	D(cm^2/sec)
	o	o,oo	-	-	
o,33o	21,o	2,24	o,52	o,34	
	38,8	2,95	o,67	o,69	$1{,}21.1o^{-6}$
o,ooo	∞	4,3o	-	-	
	o	o,oo	-	-	
o,6o1	14,8	3,44	o,44	o,24	
	28,1	4,11	o,59	o,47	
	39,2	5,39	o,69	o,7o	$1{,}21.1o^{-6}$
o,ooo	68,o	6,39	o,82	o,24	
	∞	7,81	-	-	
	o	o,oo	-	-	
1,ooo	5,7	3,26	o,25	o,o6	
	11,o	4,71	o,36	o,15	
	2o,6	6,58	o,51	o,31	
	3o,7	7,97	o,61	o,52	$1{,}21.1o^{-6}$
	44,o	9,32	o,72	o,79	
	55,9	9,9o	o,77	o,97	
o,ooo	75,o	1o,99	o,85	1,37	
	∞	13,oo	-	-	

Tabelle 56: Austausch auf δ^{A}_{Na} = 1,000 (Literatur 9 entnommen)

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

δ^{o}_{Na} / δ^{∞}_{Na}	t(sec)	Q(mval)	F	Bt	D(cm^2/sec)
	o	o	-	-	
o,ooo	13,4	7,15	o,55	o,39	
	17,7	8,26	o,64	o,58	
	29,2	1o,28	o,79	1,o7	$2,83.1o^{-6}$
	45,9	11,7o	o,9o	1,82	
1,ooo	58,9	12,3o	o,95	2,42	
	∞	13,oo	-	-	
	o	o	-	-	
o,596	21,o	3,65	o,7o	o,73	
	39,8	4,58	o,87	1,57	$2,83.1o^{-6}$
1,ooo	59,5	4,97	o,95	2,44	
	∞	5,25	-	-	
	o	o	-	-	
o,834	19,6	1,48	o,67	o,66	$2,83.1o^{-6}$
	32,1	1,83	o,82	1,22	
1,ooo	∞	2,21	-	-	

Tabelle 57: Austausch auf ξ^{A}_{Na} =o,596 (Literatur 9 entnommen)

Austauscher: S1oo/1o/oo System Na/H

ξ^{o}_{Na} / ξ^{∞}_{Na}	t(sec)	Q(mval)	F	Bt	D(cm²/sec)
	o	o	-	-	
1,ooo	21,2	3,3[illegible]	o,65	o,59	
	4[illegible],5	4,31	o,82	1,22	
	56,6	4,69	o,89	1,73	2,1o.1o^{-6}
o,596	69,8	4,89	o,93	2,1[illegible]	
	∞	5,25	-	-	
	o	o	-	-	
o,726	2o,2	1,o8	o,64	o,58	
	47,7	1,46	o,86	1,47	2,1o.1o^{-6}
o,596	∞	1,69	-	-	
	o	o	-	-	
o,692	3o,3	o,93	o,74	o,87	
	58,5	1,13	o,9o	1,81	2,1o.1o^{-6}
o,596	∞	1,25	-	-	
	o	o	-	-	
o,666	4o,6	o,71	o,82	1,22	
	68,8	o,81	o,93	2,16	2,1o.1o^{-6}
o,596	∞	o,87	-	-	

Tabelle 58: Austausch auf δ^{A}_{Na}=o,6o1 (Literatur 9 entnommen)

Austauscher: S1oo/1o/OO System Na/H

δ^{o}_{Na} / δ^{∞}_{Na}	t(sec)	Q(mval)	F	Bt	D(cm^2/sec)
	o	o	-	-	
o,ooo	15,5	3,oo	o,38	o,17	
	3o,o	4,77	o,61	o,52	$1,34.1o^{-6}$
	49,o	5,83	o,75	o,9o	
o,6o1	73,5	6,67	o,85	1,43	
	∞	7,82	-	-	
	o	o	-	-	
o,489	7,o	o,28	o,19	o,o4	
	2o,1	o,71	o,49	o,29	$1,34.1o^{-6}$
	3o,6	o,89	o,61	o,51	
o,6o1	5o,o	1,o8	o,75	o,91	
	∞	1,45	-	-	
	o	o	-	-	
o,518	22,8	o,55	o,52	o,33	
	4o,o	o,74	o,7o	o,75	$1,34.1o^{-6}$
o,6o1	61,6	o,86	o,81	1,16	
	∞	1,o6	-	-	
	o	o	-	-	
o,546	11,4	o,24	o,34	o,11	
	23,5	o,38	o,54	o,37	$1,34.1o^{-6}$
o,6o1	64,2	o,59	o,83	1,27	
	∞	o,71	-	-	

Diagramm 53: Ionenaustausch $Bt/\pi^2=1(t)$ Austauscher: S100/10/0

System Na/H (9)

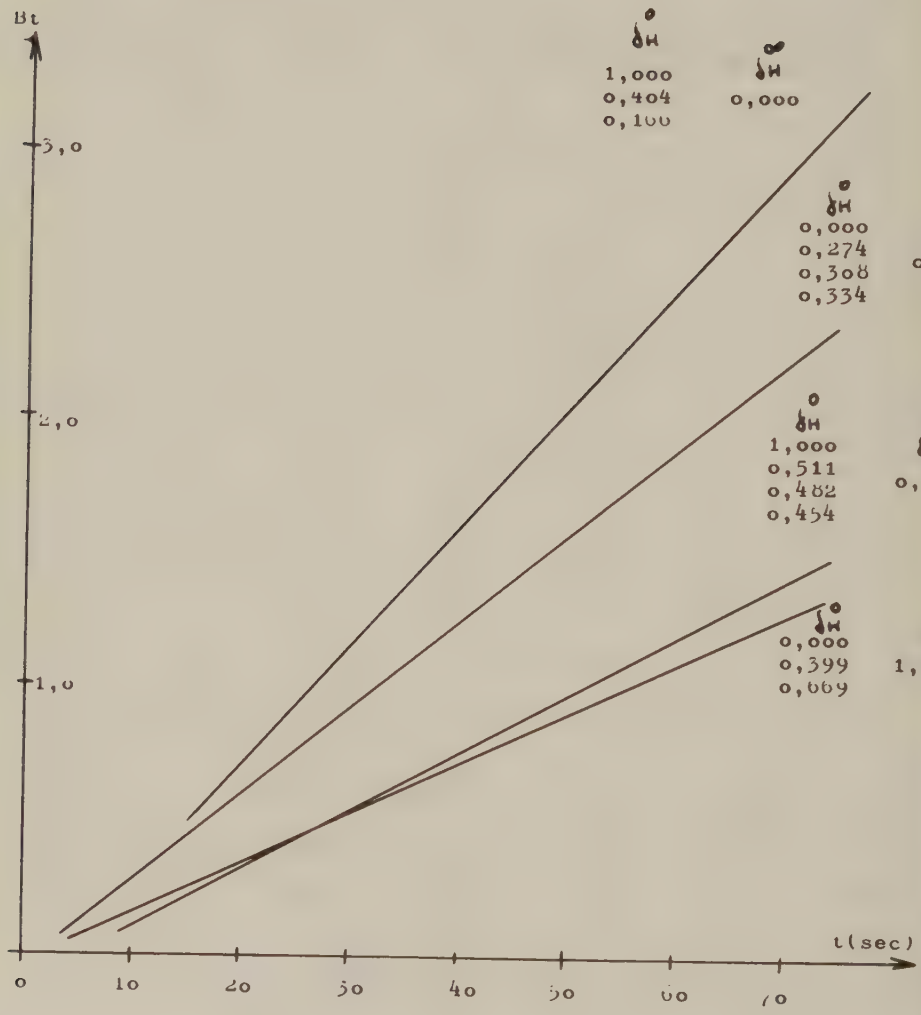
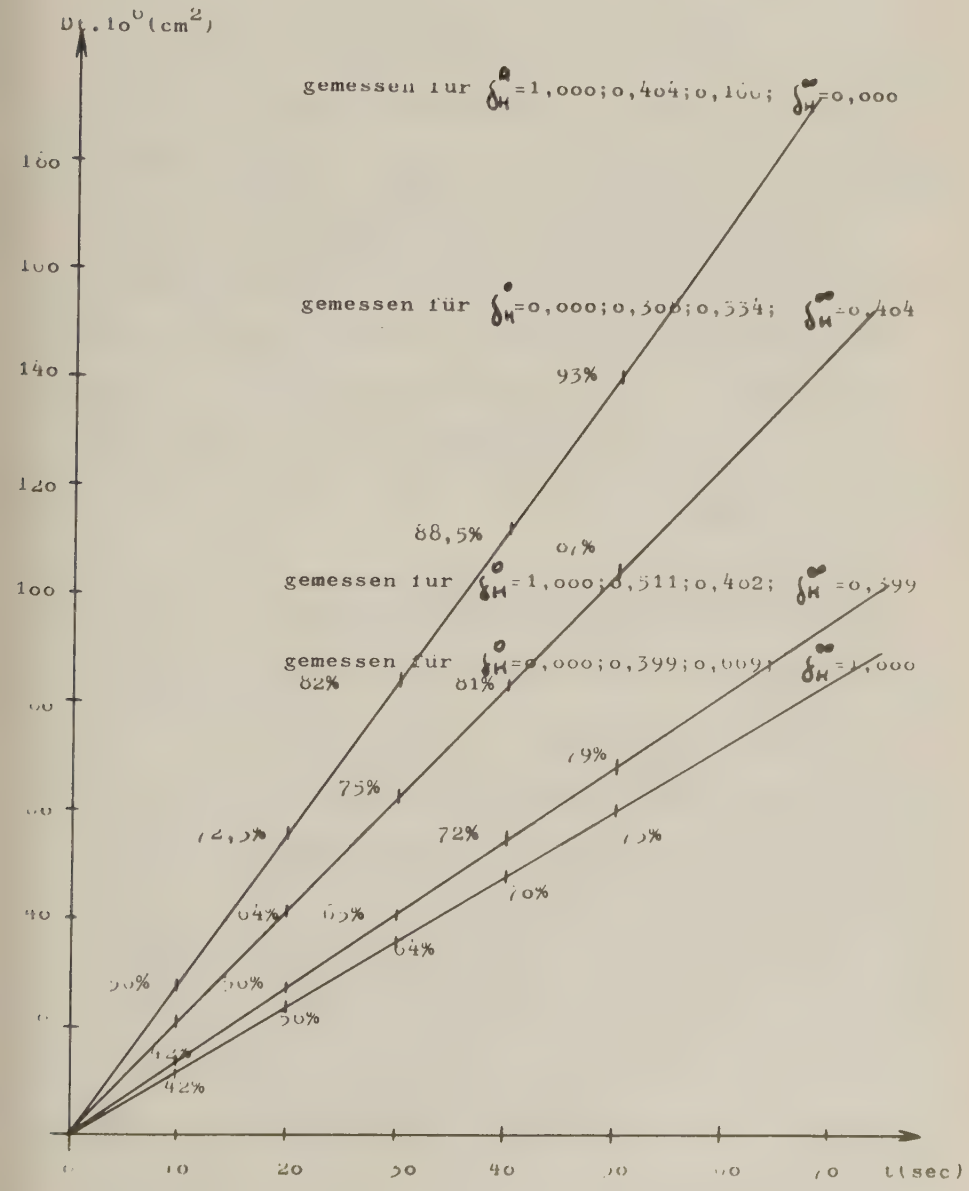


Diagramm 54: $D\tilde{t} = f(t)$ Austauscher: S100/10/00

System Na/H(Lit.9)



6. Sorptionskinetik

6.1 Allgemeines

Der Ionenaustausch ist ein Vorgang, bei dem, wie sein Name schon sagt, Ionen ausgetauscht werden. Mit diesem Austausch von Ionen geht, verbunden mit ihm, ein Austausch an Wassermolekülen einher. Die Kinetik des Ionenaustausches wird lokal durch die beiden Fick'schen Gesetze beschrieben.

Will man die Kinetik des Austausches von Wassermolekülen - ohne Ionenaustausch - (Sorption bzw. Desorption) beschreiben, so ist es auch hier, wie die Experimente zeigen, gerechtfertigt, die Fick'schen Gesetze in Anwendung zu bringen. Man kann also die Austauschgeschwindigkeit der Wassermoleküle durch einen Austauscher durch das erste und zweite Fick'sche Gesetz beschreiben.

Während das erste Fick'sche Gesetz $\underline{j} = - D\, dc/dx$ den stationären Zustand (21) beschreibt, gibt das zweite Fick'sche Gesetz $dc/dt = D\, d^2c/dx^2$ den nichtstationären Vorgang wieder.

War beim Ionenaustausch die Konzentrationsdifferenz die treibende Kraft, so ist es bei der Sorption bzw. der Desorption von Wassermolekülen die Feuchtedifferenz bzw. die Wasseraktivitätsdifferenz.

Wir fassen also die Sorption bzw. Desorptionskinetik als einen nichtstationären Diffusionsprozess auf und werten ihn nach dem Gesetz $dc/dt = D\, d^2c/dx^2$ aus.

Unser Hauptanliegen war es - wie in Kapitel 5 - mit diesen Experimenten zu zeigen, daß dieser Vorgang als ein Anfang- Endwertproblem der Variationsrechnung zu deuten ist.

6.2 Versuchsdurchführung

Der Kompensationsschreiber gestattete uns, die Gewichtszunahme bzw. Gewichtsabnahme des Austauschers, der in eine Wasserdampfatmosphäre definierter Feuchte gebracht wurde, als eine Funktion der Zeit aufzuzeichnen;dazu die Abb. 14

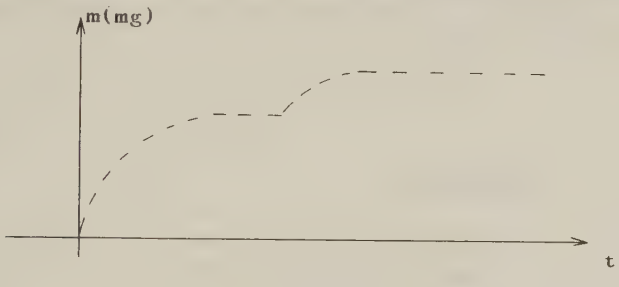


Abb.14 Wassersorption

Da man die Gewichtsänderung, die durch die Sorption bzw. Desorption von Wassermolekülen hervorgerufen wird, direkt in die Anzahl der Mole Wasser umrechnen kann, gibt die vom Schreiber aufgezeichnete Kurve $\Delta G \longrightarrow f(t)$ unmittelbar die sog. Umsatzkurve wieder.

$$n(\text{Mole } H_2O) = \frac{\Delta G}{\text{Molgewicht des } H_2O} \qquad (6.2.1)$$

Der Austauscher befindet sich auf dem einen Glasschäl chen auf der Lastseite der Waage. Der Schiff'sche Hahn ist so gestellt, daß der Wägeraum mit einem der beiden Lösungsmittelbehälter in Verbindung steht. Im Wägeraum herrscht die Feuchte a_w^{Anf}. Wenn die Probe mit der umgebenden Wasserdampfatmosphäre im Gleichgewicht ist, wird durch Drehen des Hahnes die Verbindung mit dem anderen, vorher abgeschlossene Lösungsmittelbehälter geschaffen. Die Atmosphäre im Wägeraum ändert sich also auf a_w^{End}. Dabei nimmt die Probe Wasser auf bzw. gibt Wasser ab. Das Gewicht ändert sich in der in der Abbildung vorher dargestellten Weise. Es ist, um exakte Ergebnisse zu erhalten, notwendig, auch den G_∞- Wert (Gleichgewicht mit der Feuchte a_w^E) zu ermitteln.

6.3 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen 59 - 65 sind die Zeit, die Q- , F- , und die $\frac{B\ t}{\pi^2}$ - Werte angegeben. Die Bezeichnungsweise ist hier ganz analog wie in Kapitel 5. Die in den Tabellen angegebene Zeit ist die Zeit, die angibt, wie lange der Austauscher mit einer Atmosphäre bestimmter Feuchte in Verbindung ist. Wir erstrecken unsere Kinetikmessungen auf den Austauscher bzw. Systeme S 100/10/00 H, S 100/25/50 H, S 100/10/00 Li. Für alle hier ausgeführten Messungen benützten wir Austauscherkugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm im gequollenem Zustand. Die Diagramme 55 - 58 stellen für die einzelnen Messungen die Funktion $B\ t\ /\ \pi^2 = f(t)$ dar,

aus der sich dann die Diffusionskoeffizienten berechnen lassen.

Da es auch in der Sorptionskinetik von großem Interesse war, ob für die Diffusionsgeschwindigkeit nur die Endfeuchte, nur die Anfangsfeuchte oder beide zusammen maßgebend sind, unternahmen wir auch hier Versuche mit der Konstanthaltung bzw. Variierung dieser beiden Parameter. Es wird wieder wie in Kapitel 5 die Darstellung $D\,t = f(t)$ verwendet. (Diagramm 59 - 60)

Tabelle 59: Wassersorption auf a_w^∞ =o,8426

Austauscher: S1oo/1o/oo H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	D(cm^2/sec)
	o	o,825	-	-	
o,11o5	5	3,72o	o,64	o,o6o	
	1o	4,o15	o,7o	o,o75	$3,75.1o^{-8}$
	2o	4,425	o,79	o,115	
o,8426	3o	4,725	o,86	o,155	
	∞	5,375	-	-	
	o	3,55o	-	-	
o,33oo	1o	5,9oo	o,63	o,o55	
	25	6,45o	o,77	o,1oo	$3,7o.1o^{-8}$
	3o	6,55o	o,8o	o,12o	
o,8426	4o	6,8oo	o,87	o,165	
	∞	7,3oo	-	-	
	o	3,o5o	-	-	
o,4276	1o	4,95o	o,67	o,o65	
	15	5,2oo	o,75	o,o9o	$3,69.1o^{-8}$
	3o	5,4oo	o,82	o,14o	
o,8426	4o	5,6oo	o,9o	o,18o	
	∞	5,9oo	-	-	

Tabelle 59: Wassersorption auf a_w^∞ =o,8426

Austauscher: S1oo/1o/oo H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	3,15o	-	-	
o,577o	1o	4,3oo	o,58	o,o45	
	2o	4,55o	o,7o	o,o75	
	3o	4,71o	o,78	o,11o	$3,48.1o^{-6}$
o,8426	35	4,75o	o,8o	o,125	
	∞	5,15o	-	-	
	o	5,85o	-	-	
o,7o83	1o	6,5oo	o,52	o,o35	
	2o	6,7oo	o,68	o,o7o	
	3o	6,8oo	o,76	o,o95	$3,55.1o^{-6}$
	4o	6,88o	o,82	o,13o	
o,8426	5o	6,94o	o,87	o,165	
	∞	7,1oo	-	-	

Tabelle 6o: Wassersorption von a_w^o=o,7o83 auf a_w^∞=o,8426

Austauscher: S1oo/1o/oo Li-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	5,4oo	-	-	
o,7o83	18	6,1oo	o,52	o,o35	
	28	6,25o	o,63	o,o6o	$2,3o.1o^{-8}$
o,8426	33	6,3oo	o,67	o,o65	
	∞	6,75o	-	-	

Tabelle 61: Wassersorption auf a_w^∞ =o,11o5

Austauscher: S1oo/1o/oo H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	2,32o	-	-	
o,4276	1o	1,6oo	o,54	o,o35	
	2o	1,4oo	o,69	o,o75	
	3o	1,28o	o,78	o,1o5	$3,2o.1o^{-8}$
	4o	1,2oo	o,84	o,14o	
o,11o5	7o	1,1oo	o,91	o,2oo	
	∞	o,99o	-	-	
	o	2,25o	-	-	
o,33oo	12,5	1,95o	o,32	o,o1o	
	17,5	1,8oo	o,47	o,o25	
	21	1,75o	o,53	o,o35	$2,96.1o^{-8}$
	32,5	1,6oo	o,69	o,o75	
o,11o5	58	1,48o	o,81	o,125	
	∞	1,3oo	-	-	
	o	4,95o	-	-	
o,7o83	1o	3,55o	o,44o	o,o2o	
	2o	2,9oo	o,64	o,o6o	
	3o	2,55o	o,75	o,o95	$3,29.1o^{-8}$
	4o	2,35o	o,82	o,14o	
o,11o5	55	2,2oo	o,93	o,155	
	∞	1,75	-	-	

Tabelle 62: Wassersorption von a_w^o=o,11o5 aus

Austauscher: S1oo/1o/oo H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	D(cm^2/sec)
o,11o5	o	1,15o	-	-	
	1o	1,75o	o,55	o,o4o	
	2o	1,92o	o,7o	o,o75	$3,oo.1o^{-8}$
	25	1,95o	o,73	o,o9o	
o,33oo	3o	1,98o	o,75	o,o95	
	∞	2,25o	-	-	
	o	o,98o	-	-	
o,11o5	6	1,6oo	o,46	o,o25	
	16	1,85o	o,65	o,o6o	
	21	1,95o	o,72	o,o85	$3,4o.1o^{-8}$
	26	2,ooo	o,76	o,o95	
o,4276	36	2,1oo	o,84	o,145	
	∞	2,32o	-	-	
	o	1,6oo	-	-	
o,11o5	7,5	3,75o	o,58	o,o45	
	17,5	4,45o	o,85	o,15o	$3,29.1o^{-8}$
	22,5	4,55o	o,88	o,175	
o,7o83	27,5	4,6oo	o,9o	o,19o	
	∞	4,95o	-	-	

Diagramm 55: Wassersorption $Bt/\pi^2 = f(t)$ H-Form

Austauscher: S1oo/1o/oo a_w^o variabel

$a_w^\infty = o,8426$

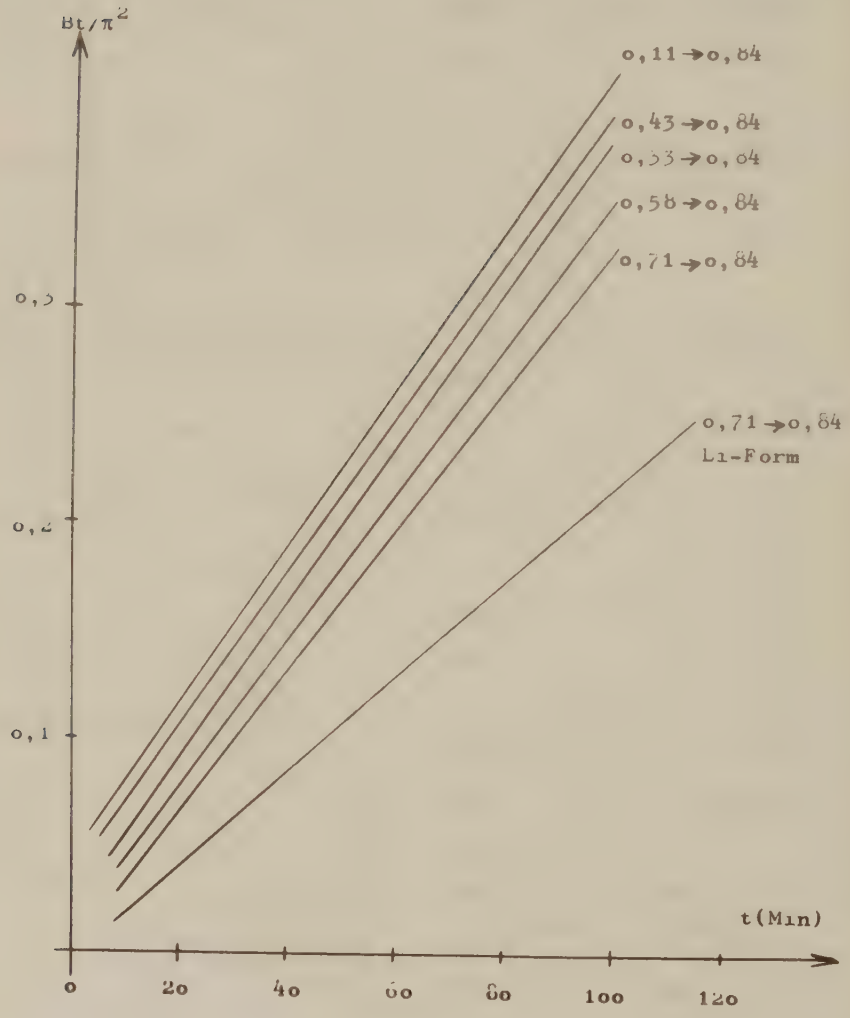


Diagramm 56: Wassersorption $Bt/\pi^2 = f(t)$ H-Form

Austauscher: S1oo/1o/oo $a_w^o = o,11o5$; a_w^∞ variabel

a_w^o variabel; $a_w^\infty = o,11o5$

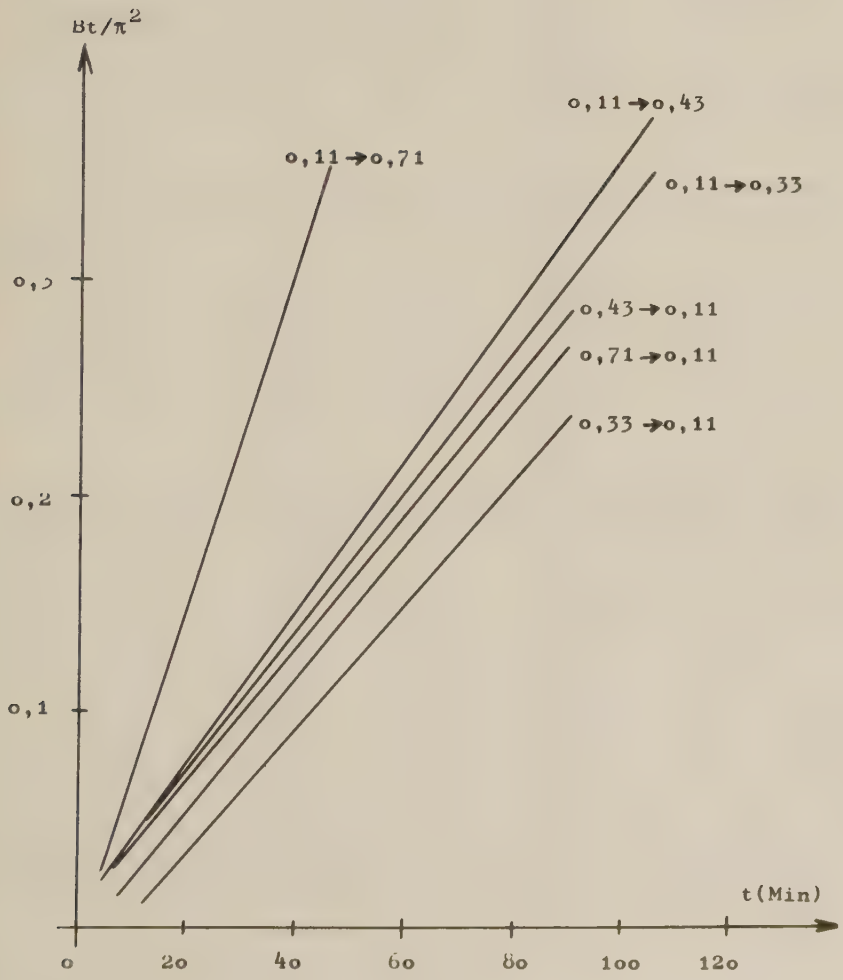


Tabelle 63:Wassersorption auf a_w^{∞}=o,8426

Austauscher: S1oo/25/5o H-Form

a_w^o, a_w^{∞}	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	2,42o	-	-	
o,7o83	7	2,72o	o,63	o,o55	
	12	2,76o	o,71	o,o8o	
	17	2,8oo	o,79	o,115	$5,23.1o^{-8}$
	27	2,84o	o,88	o,17o	
o,8426	42	2,87o	o,94	o,24	
	∞	2,9oo	-	-	
	o	2,o5o	-	-	
o,577o	9	2,65o	o,75	o,o95	
	15	2,7oo	o,81	o,125	
	24	2,75o	o,88	o,17o	$5,2o.1o^{-8}$
o,8426	34	2,78o	o,92	o,2oo	
	∞	2,85o	-	-	
	o	1,28o	-	-	
o,33oo	7	2,15o	o,55	o,o4o	
	12	2,35o	o,68	o,o7o	
	15	2,42o	o,73	o,o85	$5,45.1o^{-8}$
o,8426	17	2,45o	o,75	o,o95	
	∞	2,85o	-	-	

Tabelle 64: Wassersorption auf a_w^∞ =o,11o5

Austauscher: S1oo/25/5o H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	o	4,48o	-	-	
o,7o83	15	3,75o	o,4oo	o,o15	
	2o	3,6oo	o,48	o,o3o	$3,12.1o^{-8}$
	3o	3,3oo	o,65	o,o6o	
o,11o5	4o	3,15o	o,74	o,o9o	
	∞	2,65o	-	-	
	o	4,o5o	-	-	
o,577o	1o	3,45o	o,44	o,o2o	
	2o	3,2oo	o,63	o,o6o	$3,2o.1o^{-8}$
	3o	3,o7o	o,73	o,o9o	
o,11o5	45	2,95o	o,82	o,13o	
	∞	2,7oo	-	-	
	o	3,3oo	-	-	
o,33o	4,5	3,15o	o,27	o,o1o	
	14,5	3,ooo	o,55	o,o4o	
	19,5	2,95o	o,64	o,o6o	$3,24.1o^{-8}$
	24,5	2,9oo	o,73	o,o9o	
o,11o5	34,5	2,87o	o,78	o,11o	
	∞	2,75o	-	-	

Tabelle 65: Wassersorption von a_w^o =0,1105 aus

Austauscher: S100/25/50 H-Form

a_w^o, a_w^∞	t(Min)	Q(mg)	F	Bt/π^2	$D(cm^2/sec)$
	0	2,770	-	-	
0,1105	9	3,100	0,62	0,055	
	14	3,150	0,72	0,085	
	21	3,220	0,85	0,150	$6,80.10^{-8}$
	31	3,250	0,90	0,190	
0,3300	41	3,280	0,96	0,275	
	∞	3,300	-	-	
	0	2,730	-	-	
0,1105	7	3,600	0,66	0,065	
	12	3,750	0,77	0,100	
	17	3,850	0,85	0,150	$9,35.10^{-8}$
0,5770	27	3,95	0,93	0,225	
	∞	4,50	-	-	
	0	2,700	-	-	
0,1105	10	4,000	0,73	0,090	
	20	4,100	0,79	0,116	
	30	4,200	0,84	0,145	$2,44.10^{-8}$
	40	4,250	0,87	0,160	
0,7083	55	4,320	0,91	0,200	
	∞	4,480	-	-	

Diagramm 57: Wassersorption $Bt/\pi^2 = f(t)$ H-Form

Austauscher: S100/5/50 a_w^o variabel

a_w^∞ = 0,1163 bis 0,3426

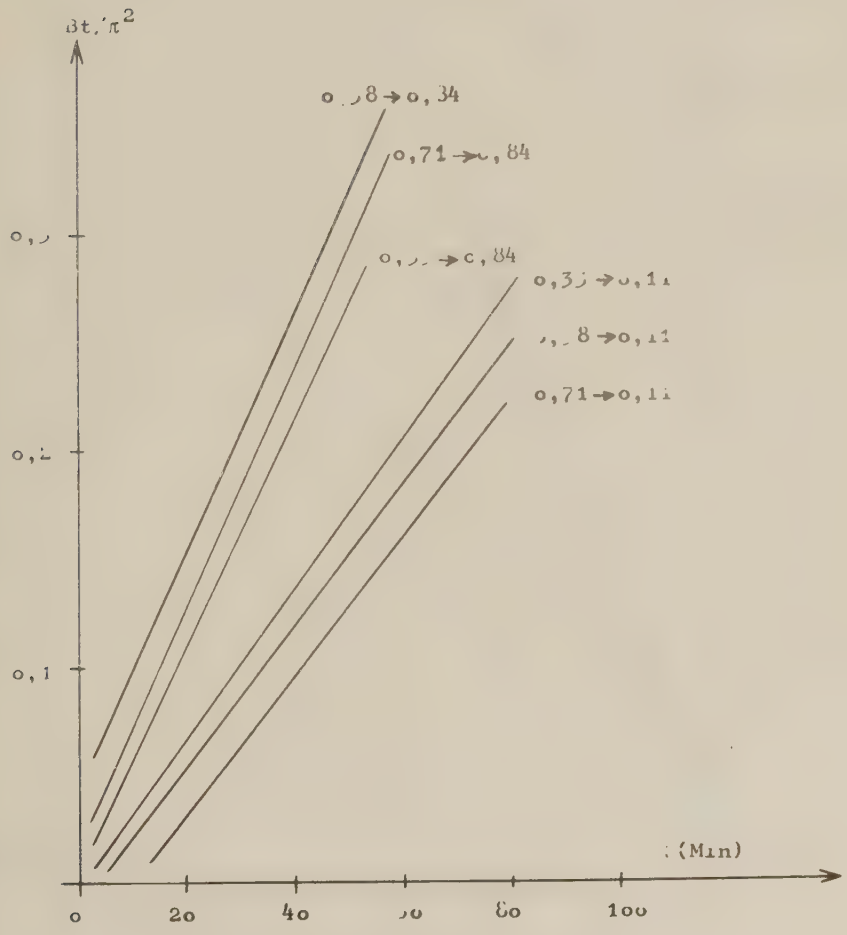


Diagramm 53: Wassersorption $Bt/\pi^2=f(t)$ H-Form

Austauscher: S1oo/25/5o a_w^o=o,11o5; a_w^∞ variabel

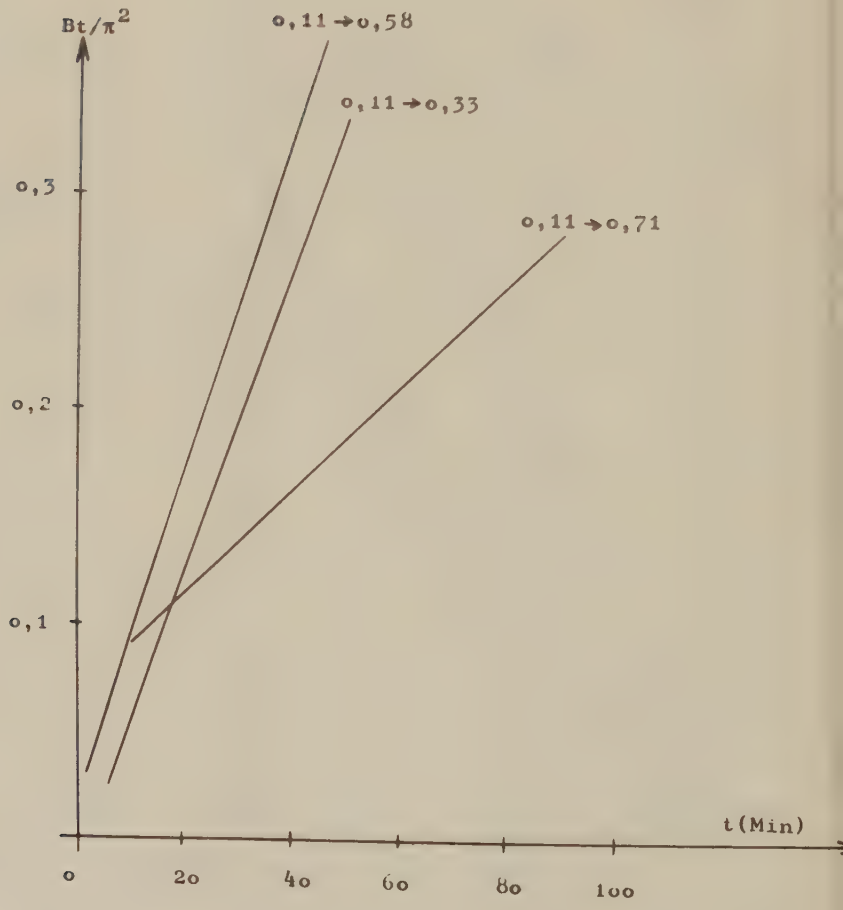


Diagramm 59: Dt = f(t) Austauscher: S100/10/00 H-Form

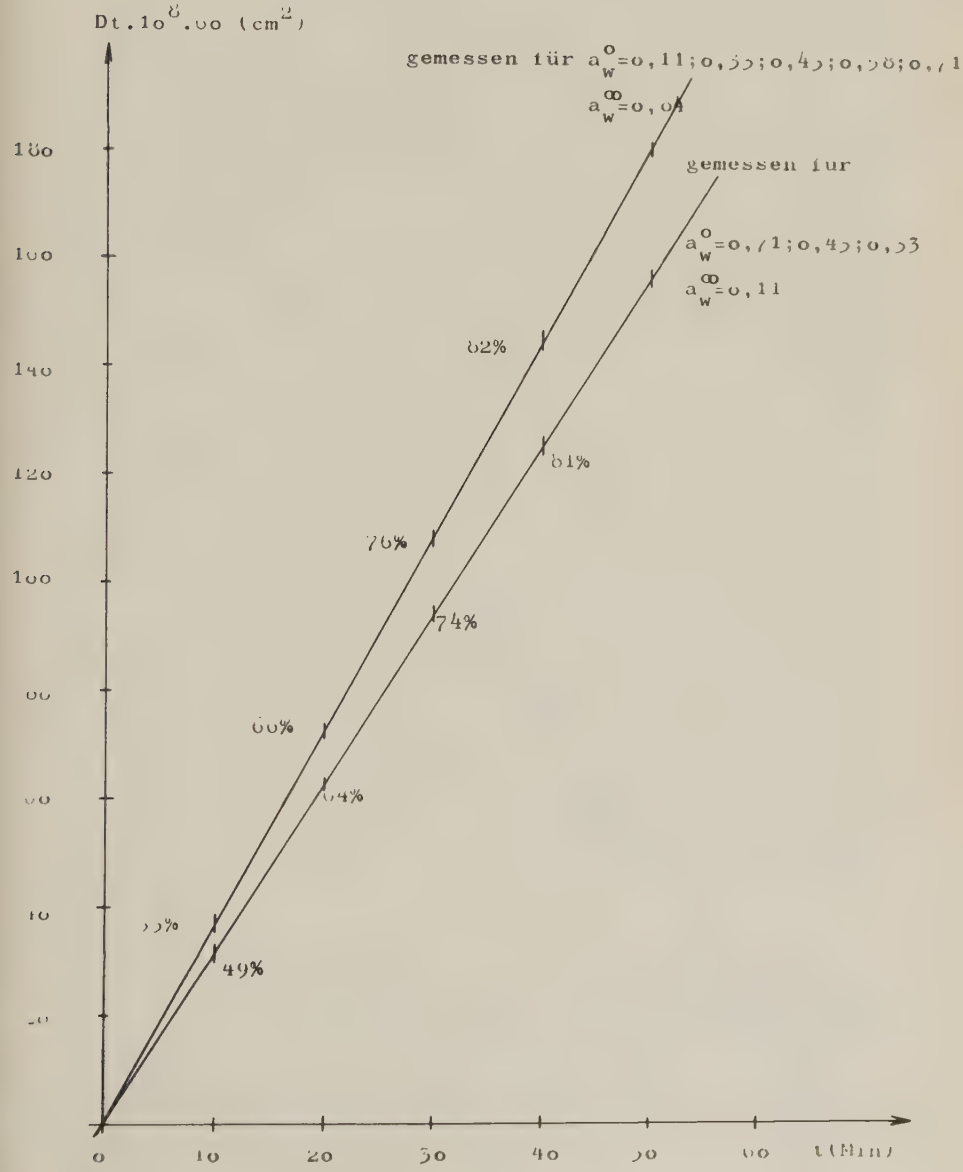
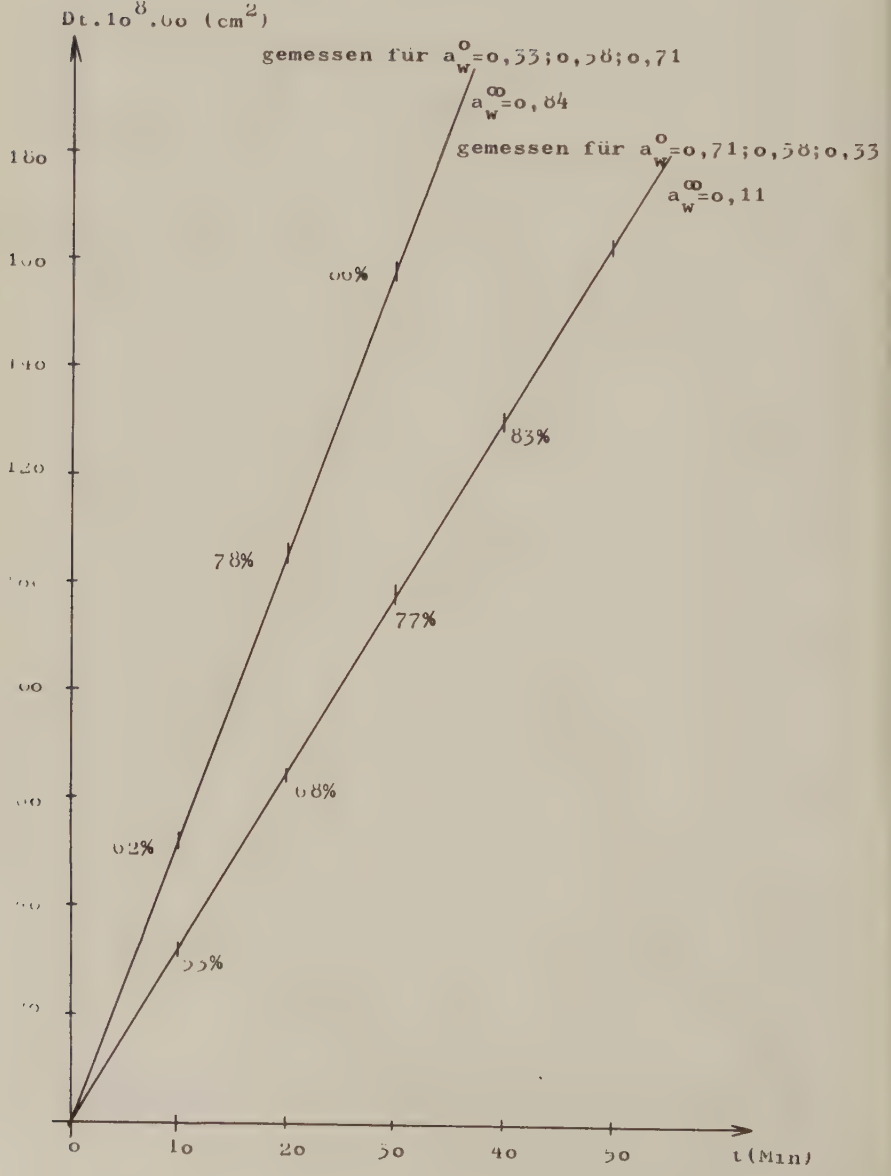


Diagramm 6o: Dt = f(t) Austauscher: S1oo/25/5o H-Form



6.4 Fehlerbetrachtung

6.4.1 Fehler des Diffusionskoeffizienten beim Ionenaustausch

Der maximale Fehler, mit dem die Ergebnisse behaftet sind, setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen:

a) Titrationsfehler

Da es sich bei dem von uns untersuchten System um das System Li/H handelte, konnte der Austauscher selbst titriert werden. Die Genauigkeit der Titration kann, wie in 3.10.1 näher ausgeführt, mit 1% angegeben werden. Für die F-Werte, die sich aus den Q - Werten berechnen, ergibt sich somit ein maximaler Fehler von 2%.

b) Fehler der Eichkurve

Neben den Fehlern experimenteller Art liegt in der Zeichenungenauigkeit beim Eintragen der Eichkurve $B\,t / \pi^2$ gegen F eine Fehlerquelle. Bei dem von uns verwendeten Maßstab dürften die Werte nur auf etwa 3% genau sein. Dabei ist aber die Voraussetzung gemacht, daß keine F - Werte größer als 0,95 gewählt sind. Für F größer 0,95 würde der Fehler der $B\,t / \pi^2$ - Werte erheblich größer werden.

c) Zeitfehler

Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr mit einer Ganggenauigkeit von $\pm$ 0,1 sec gemessen. Das ergibt bei der kürzest gemessenen Zeit von 10 sec einen Fehler von $\Delta t/t = 0{,}1/10 = 1\%$.

d) Fehler durch Temperaturschwankungen

Da unsere Versuchsanordnung nicht thermostatiert wurde, jedoch die Lösungen auf $\pm 1^{o}C$ konstant gehalten werden konnten, ist mit einem Temperaturfehler von 0,5% eine maximale Fehlerabschätzung gegeben.

e) Fehler durch Schwankungen des Radiuses des Austauschers

Wie in Experimenten festgestellt wurde, schwankt der Radius des Austauscherkornes maximal um 3 - 5% bei Änderung der Beladung und Feuchte. Da aber alle Diffusionskoeffizienten mit denselben Austauscherkugeln gemessen wurden und da nur kleine Konzentrationsdifferenzen, innerhalb deren die Radiusschwankung sehr gering ist, in Frage kommen, ist ein Fehler von 0,5% maximal und ausreichend.

f) Fehler durch die Ungenauigkeit der Lösung

Auf die Zubereitung der 1 n Lösungen wurde große Sorgfalt verwendet. Die HCl - Lösungen wurden auf H - Ionen titriert. Somit ergibt sich für diese wie aus a) eine Genauigkeit von 1%. Die Lithiumlösungen wurden durch Lösen einer bestimmten, genau abgewogenen Menge festen Lithiumchlorides in 1000 cm^3 H_2O dest. und anschließender Titration auf Cl - Ionen nach Mohr hergestellt und eingestellt. Auch sie waren auf 1% genau.

Somit ergibt sich ein Gesamtfehler von 9%. Diese Fehlerangabe gilt nur für die Diffusionskoeffizienten relativ zueinander. Für die Genauigkeit des Absolutwertes spielt die Genauigkeit des Kornradiuses noch eine entscheidende Rolle.

6.4.2 Fehler des Diffusionskoeffizienten bei der Wassersorption bzw. Wasserdesorption

Die ermittelten Werte der Diffusionskoeffizienten sind mit folgenden Fehlern behaftet:

a) Genauigkeit der Wägung:

Die Q - Werte wurden in diesem Experiment durch Wägung gemessen. Bei einer Genauigkeit der Waage von 10^{-6} gr und einer minimalen Last von 10 mg ergibt sich ein maximaler Fehler von $\Delta G/G = 10^{-6}/ 10\ 10^{-3} = 10^{-4}$.

Um die Umsatzkurve innerhalb eines Meßbereiches aufzeichnen zu können, war man teilweise gezwungen, die Empfindlichkeit der Waage um den Faktor 10 bzw. 50 herabzusetzen. Damit blieb aber der Fehler in der Größenordnung von 0,5%.

Damit sind aber auch die Fehler der F - Werte in der Größenordnung von Promillen.

b) Fehler der Eichkurve

Da die gleiche Eichkurve wie bei den Ionenaustauschexperimenten vorlag, ergibt sich analog (6.4.1.b) ein Fehler von 3%.

c) Zeitfehler

In dem Schreiberdiagramm waren 0,75 Minuten noch einwandfrei bestimmbar. Damit ergibt sich ein Fehler bei der kleinsten angegebenen Zeit von 10 Minuten von $\Delta t/t = 0{,}75/10=7{,}5\%$.

d) Fehler der Temperaturschwankung

Da eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,05°C im Wägeraum erreicht werden konnte, ergibt sich bei 25°C Arbeitstemperatur ein Fehler von $\Delta T/T = 0{,}05/25 = 0{,}2\%$

e) Fehler durch Kornradiusschwankungen

Hier ergibt sich analog (6.4.1. e) ein Fehler von 0,5%.

f) Fehler durch Ungenauigkeiten der Wasseraktivitäten

Die konzentrierten Lösungen wurden sorgfältig zubereitet und vor jeder Messung auf die Temperatur von 25 ± 0,05°C gebracht. Der Fehler der Wasseraktivitäten dürfte also in der Größenordnung von 1‰ liegen.

Faßt man alle die Fehlerquellen zusammen, so ergibt sich ein Gesamtfehler von 12%. Wie man hieraus sieht, ist der Zeitfehler mit 7,5% die weitaus größte Fehlerquelle. Mißt man jedoch die Zeit mit einer Genauigkeit von ± 0,1 sec, wie es in einzelnen Fällen gemacht wurde, so verringert sich der Zeitfehler auf unter 0,1%. Es folgt somit ein Gesamtfehler von 4,5%.

Wir haben beim Vergleich der Ergebnisse - einmal aus dem Schreiberdiagramm ausgewertet und einmal die Zeit mit einer Stoppuhr gemessen - nur einen Unterschied von 0,1% festgestellt. Daher haben wir uns entschlossen, das Schreiberdiagramm für unsere Messungen heranzuziehen.

7. Diskussion der Ergebnisse

7.1 Sorptionsisotherme

In den bisherigen Arbeiten, die sich mit der Wassersorption von Kunstharzionenaustauschern beschäftigen, wurden fast ausschließlich Sorptionsisothermen von nur mit einer Ionensorte beladenen Austauschern gemessen. Wir hatten uns jedoch, wie erwähnt, die Aufgabe gestellt, Isothermen von gemischtbeladenen Kunstharzionenaustauscherkörnern und Austauschermembranen zu untersuchen (Mischformisothermen).
Unter gemischtbeladenen Austauschern verstehen wir:
Der Austauscher ist mit zwei verschiedenen Kationensorten, deren Verhältnis genau bekannt ist, beladen.
Bekannt war, daß ein mit Wasserstoff beladener Austauscher bei einer bestimmten Feuchte mehr Wasser pro mol Ion sorbiert als ein mit Alkaliionen (einwertig) beladener. Diese Tatsache wird hier wiederum bestätigt. Es ergab sich aus unseren Messungen in völliger Übereinstimmung mit früheren Messungen folgende Reihenfolge für die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Beladung:

$$H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$$

Es war nun anzunehmen, daß die Wasseraufnahme einer gemischtbeladenen Probe zwischen den Werten der Reinformen liegen. Es lag weiter die Vermutung nahe, daß die Wasseraufnahme des Austauschers mit wachsendem Wasserstoffanteil bei festem a_w - Wert in der Probe monoton zunimmt. Dies ist auch bei den Ionenpaaren H/Na und H/K voll und ganz der Fall (Diagramm 30 und 31).
Diese Untersuchungen wurden mit dem Austauschertyp

S 100/10/00, der einer der meist angewendeten Austauscher ist, und einer Kunstharzionenaustauschermembran unternommen. Der Ionenpaar Li/H lieferte schon bei den Untersuchungen des osmotischen Sprungs (35) außergewöhnliche Ergebnisse (teilweise $D_{HIN}=D_{RÜCK}$, teilweise $D_{HIN}\neq D_{RÜCK}$).

Betrachtet man die Wasseraufnahme n bei $a_w=1{,}000$ als Funktion des Molenbruchs beim Ionenpaar Li/H am Austauscher S 100/10/00 (Diagramm 24), mit dem auch die in Literatur (34) beschriebenen Diffusionsmessungen gemacht wurden, so stellt man fest, daß zwar die n - Werte noch zwischen den Extremwerten für Wasserstoff und Lithium liegen, daß aber die n - Werte keineswegs mit steigendem Wasserstoffanteil monoton steigen. Wir haben vielmehr ein relatives Maximum $\delta_H^A = 0{,}2$ und ein relatives Minimum $\delta_H^A = 0{,}6$ der Funktion $n = n(\delta_H^A)$ gemessen. Für diese Pkte gilt $\frac{\Delta n}{\Delta \delta_H^A} = 0$ und somit $\frac{dn}{dt} = 0$. Man kann also für diese Pkte aus statischen Messungen Aussagen machen über das dynamische Verhalten. Denn: nimmt man einen Austausch von $\delta_{H\,1}^A$ auf $\delta_{H\,2}^A$ vor- der Wassergehalt n bei beiden δ_H^A - Werten sei gleich - so wird sich kein Wasserstrom $\frac{dn}{dt}$ einstellen. Von dieser Tatsache werden wir später noch eingehend Gebrauch machen.

Unser Interesse galt ferner dem Einfluß der Vernetzung und Porosität des Austauschers auf die Wassersorption. Auch hier wählten wir das Ionenpaar Li/H, denn die Ionenpaare K/H und Na/H versprachen auch hier ein völlig reguläres Verhalten.

Beim Vergleich der Diagramme $n = n(\delta_H^A)$ für reine Polystyrolsulfonsäure, 7,5%, 10% und 25% vernetzten Austauscher

(Diagramm 22 - 25) erkennt man, abgesehen von der Abnahme der n - Werte mit steigender Vernetzung, ein allmähliches Verschwinden der Extrema mit zunehmender Vernetzung. Das hat seine Ursache in der mit der steigenden Vernetzung zunehmenden Festigkeit bzw. mit dem abnehmenden Quellungsvermögen des Austauschers.

Ein sehr absonderliches Verhalten zeigt der 25% vernetzte Austauscher bei der Veränderung der Porosität (Diagramm 25, 28,29). Mit steigender Porosität weitet sich das Minimum der Kurve $n=f(\delta)$ über den gesamten δ-Bereich aus. Bei dem Austauscher S 100/25/50 z. B. liegen a l l e gemessenen n - Werte für die Mischformen unterhalb der Werte der Lithiumform. Ferner sind a l l e n - Werte der gemischbeladenen Formen von gleicher Größe. Auf diese Eigenart werden wir später bei der Besprechung der Kinetik nochmals zurückkommen.

7.2 Das $m=f(\ln a_w)$-Diagramm und der Quellungsdruck

Im $m=f(\ln a_w)$-Diagramm ergeben die Isothermen in guter Näherung lineare Funktionen. m bedeutet hier die Molalität, die ungefähr der Konzentration der Ionen entspricht. Mit dieser Darstellung schreibt sich also die Isotherme des Austauschers

$$\ln a'' - \ln a_s = k(m-m_s) \qquad (7.2.1)$$

und die Isotherme der PSS

$$\ln a' - \ln a_s = k^*(m-m_s) \qquad (7.2.2)$$

m_s und a_s sind die Koordinaten des gemeinsamen Schnittpunktes. k und k* sind die Steigungen der Isothermen des Austauschers bzw. der PSS.

Vergleicht man im Diagramm (5a) die Steigung des unvernetzten Austauschers (PSS) mit der des hochvernetzten Austauschers S 100/25/50, so erhalten wir folgende einfache Beziehung

$$2\,k = k^*$$

Die Steigungen der unvernetzten Form und der hochvernetzten Form, die einen kompakten Stoff darstellt, verhalten sich wie 2:1.

Da das chemische Potential des Wassers proportional dem Logarithmus der Wasseraktivität ist, kann man aus obigem Verhältnis schließen:

In der Umgebung des Schnittpunktes steigt das chemische Potential der unvernetzten Form doppelt so stark an wie das der vernetzten Form. Die freie Enthalpie ist wiederum dem chemischen Potential proportional. Also speichert die vernetzte Form diesen Differenzbetrag der freien Enthalpie.

Die anderen Isothermen derselben Beladungsform aber anderer Vernetzung liegen zwischen diesen beiden Extremwerten.

Den Quellungsdruck in einem Ionenaustauscher berechnet man aus der Formel

$$\pi = \frac{RT}{v_w} (\ln a_w' - \ln a_w'') \qquad (7.2.3)$$

Dabei geht man von einem $m = f(\ln a_w)$ - Diagramm aus, indem man die Isotherme des betroffenden Austauschers mit der

der unvernetzten Form der Polystyrolsulfonsäure vergleicht. Weisen beide Formen bei gleichem Wassergehalt n verschiedene Wasseraktivitäten a_w auf, so wird dies mit dem Quellungsdruck π erklärt. Betrachtet man nun ein $m = f(\ln a_w)$ -Diagramm (Diagramm 44,45,45a) so wird man feststellen, daß die Isotherme der unvernetzten Form die Isotherme der vernetzten Form schneidet. In diesem Punkt muß also der Quellungsdruck π gemäß Formel (7.2.1) verschwinden.
In diesem Punkt ist es möglich, die Vernetzung zu "zerschneiden" oder das Monomere zum Gelkörper zu "verknüpfen" d. h. vernetzte Austauscher- und Monomerenphase (PSS) reversibel ineinander überzuführen. Man kann hier, da Austauscher und PSS die gleiche Zusammensetzung haben, von einem azeotropen Punkt sprechen.

7.3 Kinetik

Weder mit der Nernst-Planckschen Gleichung noch mit den Fickschen Gesetzen ist es bisher gelungen, die Diffusionserscheinungen im nichtstationären Fall global ($D=D(\delta_H^A)$, osmotischer Sprung) zu erklären.

Wir wollen nun die theoretischen Überlegungen, die das Transportverhalten im n i c h t s t a t i o n ä r e n Zustand - im Gegensatz zu obigen Versuchen - richtig beschreiben, anschaulich darlegen und anhand der experimentellen Ergebnisse diskutieren.

Dickel und Franke konnten, wie eingangs erwähnt, mit Hilfe des Haftstellenmodells (21) einen Zusammenhang zwischen dem Strom des gelösten Stoffes und dem Strom des Lösungsmittels herstellen. Hierbei geben die an den Haftstellen zeitweise gebundenen Ionen beim Abstoß von den Haftstellen einen Impuls an das Wasser ab. Dieses Wasser weicht nach dem Prinzip von Braun und Le Chatelier (32) (Prinzip des kleinsten Zwanges) dieser Kraft aus.

Wenn nun durch eine Membran zwei Ionenströme in entgegengesetzter Richtung diffundieren, so üben beide Ströme auf das Wasser eine Kraft aus. Die resultierende Gesamtkraft wird sich nun so einstellen, daß sie nach dem Prinzip von Braun und Le Chatelier einen minimalen Wert annimmt.

Für den stationären Fall $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ gilt nun mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} J = 0 \quad . \qquad (7.4.1)$$

$\operatorname{div} J = 0$ und somit $J = \text{const.}$

Die Entropieerzeugung im stationären Zustand ist

$$\Phi = \sum_i \underline{J}_i \underline{X}_i \qquad (7.4.2)$$

wobei $\underline{X}_i$ generalisierte Kräfte sind (33).
Nach der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gilt folgende phänomenologische Beziehung zwischen Flüssen $\underline{J}_i$ und Kräften $\underline{X}_i$.

$$J_i = \sum_k a_{ik} X_k \qquad (7.4.3) \quad \text{mit} \quad a_{ik} = a_{ki} \qquad (7.4.4)$$

Damit ergibt sich ß mit (7.4.3) und (7.4.4)

$$ß = \sum_{i,k} a_{ik} X_i X_k \qquad (7.4.5)$$

Man erhält das Extremum der Entropieerzeugung aus:

$$\frac{\partial ß}{\partial X_i} = 0 \qquad (7.4.6)$$

Dieses Extremum ist, da Gleichung (7.4.5) nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik positiv ist, ein Minimum.
Somit ergibt sich nach dem Prinzip von Braun und Le Chatelier, daß die Entropieerzeugung ß ein Minimum werden muß.
Mit diesem Extremalprinzip ist es nun, wie in oben angeführter Arbeit gezeigt wird, möglich, im stationären Zustand die Diffusions- bzw. Osmoseeigenschaften widerspruchsfrei zu erklären.
Ebenso muß es möglich sein, bestimmte Diffusionsphänomene im nichtstationären Zustand, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, durch ein Extremalprinzip exakt zu erläutern.
Ein zur Behandlung von Extremalprinzipien geeigneter mathematischer Formalismus ist die Variationsrechnung.
Die Variationsrechnung begegnet uns in mannigfaltiger

Weise in der Physik z. B. Fermatsches Prinzip, Prinzip der kleinsten Wirkung usw. Den kräftigsten Anstoß zur Variationsrechnung gab J. Bernoulli 1696, während Euler 1744 die erste systematische Behandlung der Variationsrechnung gab.
Der einfachste Typ von Variationsproblemen ist der:
Gegeben seien zwei Punkte $P_o(x_o,y_o)$ und $P_1(x_1,y_1)$.
Es soll nun eine Kurve $y=y(x)$, die die beiden Punkte verbindet, derart gefunden werden, daß das Integral

$$\int_{x_o}^{x_1} f(x,y,y')dx \qquad (7.4.7)$$

ein Extremum sei.
Dieses Integral wird extremal, falls

$$f_y - \frac{d}{dx} \cdot f_{y'} = 0 \qquad (7.4.8)$$

wird.

Diesen Ausdruck nennt man Euler-Lagrangesche Differentialgleichung. Die Kurven, die die Euler-Lagrangesche Differentialgleichung erfüllen, nennt man die Extremalen. Es sei erwähnt, daß die Eulersche Gleichung nur eine notwendige, nicht aber eine hinreichende Bedingung für die Existenz eines Extremums ist.
Hamilton jedoch, dessen Arbeiten auf dem Gebiet der Variationsrechnung in engem Zusammenhang mit dem Fermatschen Prinzip (Lichtweg) standen, vertrag den Standpunkt, daß nicht nur die Form der Extremalen, sondern auch die Zeit, die das Licht benötigt, um vom Ausgangspunkt P_o zum Endpunkt P_1 zu gelangen, von Interesse sei. Hamilton war es also, der beim Variationsproblem den Begriff des Punkt-Punktproblems

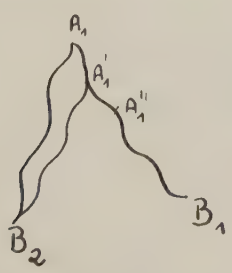
erkannte. Unter der Hamiltonschen charakteristischen Funktion des Anfangs-Endpunktproblems verstehen wir den Wert des Integrals längs einer Extremalen als Funktion der Koordinaten des Anfangspunktes P_0 und Endpunktes P_1. Wir können also beim homogenen Problem schreiben

$$J(x_0,y_0,x_1,y_1) = \int_{P_0}^{P_1} F(\bar{x},\bar{y},\dot{\bar{x}},\dot{\bar{y}},)dt \qquad (7.4.9)$$

Es ist weiter möglich, die bisherige Fragestellung, bei der wir Anfangs- und Endpunkt als konstant betrachtet haben, auf Probleme zu erweitern, bei denen der Anfangs- bzw. Endpunkt auf beliebigen Mannigfaltigkeiten variiert (13).
Wir wollen nun zwei Beispiele, die das Anfangs- Endpunktproblem anschaulich erklären, bringen.

1.) Beispiel

Ein Skifahrer will von einem Berggipfel Pkt. A_1 ins Tal zum Pkt. B_1 abfahren. Die Abfahrtsstrecke A_1B_1 werde nun so gewählt, daß die Zeit, die der Skifahrer benötigt, um vom Pkt. A_1 zum Pkt. B_1 zu gelangen, minimal wird bzw. daß die Reibungsverluste bei der Abfahrt minimal werden. Will nun der Skifahrer vom Pkt. A_1' bzw. A_1'' zum Pkt. B_1 unter den gleichen Bedingungen gelangen*, so wird er dieselbe Abfahrtsstrecke A_1B_1(Extremale) wählen, wie vorher. Wird ein anderer Endpunkt z. B. B_2 angestrebt, so wird sich eine andere Streckenführung ergeben, um wiederum die oben geforderten Extremalbedingungen erfüllen zu können. Ebenso ergibt sich eine völlig andere Abfahrtsstrecke, wenn



* Bedingung für A_1' und A_1'': Beide müssen auf der Extremalen liegen.

der Skifahrer von A_1' nach B_2 gelangen will. Wir sehen aus diesem anschaulichen Beispiel, daß die Abfahrtsstrecke bei vorgegebenen Anfangs- und Endpunkten unter Beachtung der Extremalbedingung eindeutig festgelegt ist. Ferner ändert sich die Abfahrtsstrecke nicht, wenn man den gleichen Zielpunkt B_1 von den Startpunkten A_1' bzw. A_1'' anstrebt. Die Abfahrtsroute ändert sich erst dann, wenn ein anderer Endpunkt z. B. B_2 angestrebt wird. (siehe Skizze)

2.) Beispiel

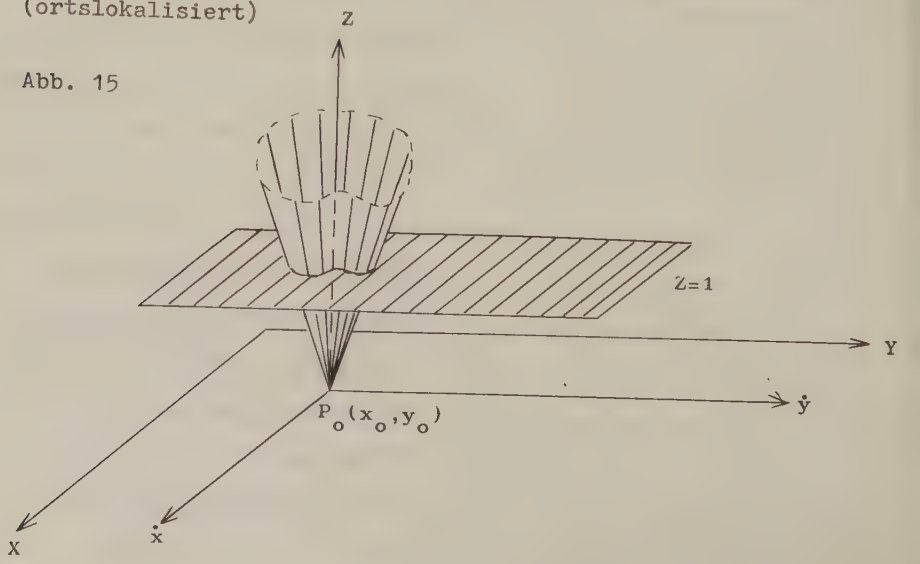
Wir haben ein homogenes Variationsproblem vorliegen. Für dieses Problem ist es häufig von Vorteil, für einen festen Pkt $P_o(x_o,y_o)$ mit dem Integranden $F(x_o,y_o,\dot{x},\dot{y})$ eine geometrische Vorstellung zu verbinden.

Die Gleichung

$$Z = F(x_o,y_o,X,Y) \qquad (7.4.10)$$

ergibt in einem 3-dim. Koordinatensystem mit den Achsen X,Y,Z einen Kegel, dessen Spitze im Pkt P_o liegt (Indikatrixkegel). P_o sei auch der Koordinatenursprung (ortslokalisiert)

Abb. 15



Legt man nun eine Ebene $Z=1$ in den Indikatrixkegel, so ergibt die Projektion der Schnittlinie des Indikatrixkegels mit dieser Ebene in eine x,y - Ebene, die sog. Caratheodorysche Indikatrix oder kurz Indikatrix.

Wir wollen uns jetzt mit einem Variationsproblem

$$\delta \int_{P_o}^{P_1} F(x_o,y_o,\dot{x},\dot{y})dt = 0 \qquad (7.4.11)$$

bei dem, da x_o,y_o feste Größen sind, der Integrand nur von der Richtung abhängt, befassen. Wir haben hier ein in Bezug auf P_o ortslokalisiertes Variationsproblem vorliegen. Da der Integrand nur von der Richtung abhängt, sind in diesem Fall die Extremalen Gerade. Man kann damit folgende anschauliche Vorstellung verknüpfen.

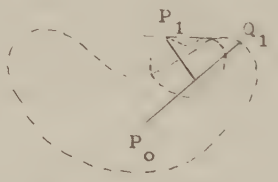
Ein Segler befinde sich im Pkt P_o auf einem See. Auf diesem See herrschen überall gleiche Wind- und Strömungsverhältnisse. Die Pkte P, die der Segler ohne Kreuzen in der Zeiteinheit auf geradliniger Fahrt (längs der Extremalen P_oP) vom Pkt P_o aus erreichen kann, werden mathematisch durch die Caratheodorysche Indikatrix beschrieben. Ihre Projektion in die x,y - Ebene stellt die Hodographenkurve dar.

Segelt nun der Segler von P nach P_o zurück, so ist im allgemeinen Fall P_oP kein Extremalbogen mehr. Soll jedoch P_oP auch für die Umkehrung der Bewegung ein Extremalbogen bleiben, so ist es hinreichend, daß die Indikatrix eine Mittelpunktskurve ist (34)

Wir haben also gesehen, daß der Hodograph, wenn F eine homogene Funktion erster Ordnung ist, angibt, bis zu

welcher Grenze ein dem Geschwindigkeitsgesetz $v=v(\delta)$ gehorchendes Segelboot auf geradliniger Bahn von Ort P_o aus in der Zeiteinheit gelangen kann. Dies gilt nur, wie man aus elementargeometrischen Betrachtungen ersehen kann, wenn der Hodograph eine konvexe Kurve ist. Denn ist der Hodograph keine konvexe Kurve, so kann man in der Zeiteinheit über das von Hodographen begrenzte Gebiet hinausgelangen (geknickte Extremale). Ein derartiger Sachverhalt liegt wahrscheinlich in der Umgebung von $dn/dt = o$ vor, d. h. wenn die Funktion $n=f(\delta)$ ein Extremum durchläuft.

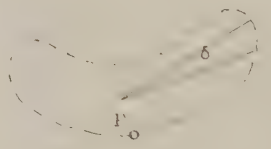
Abb. 16



Wenn wir oben von kürzester Fahrtdauer sprachen, so hatten wir die herangezogenen Vergleichskurven keinerlei Beschränkung unterworfen. Bei den bisherigen Überlegungen handelt es sich somit um starke Minima.

Anders verhält es sich nun, wenn nur noch bestimmte Gerade ein Minimum der Fahrtdauer liefern (Schwache Minima). In Abb. 17 z. B. liefern nur alle Gerade ein schwaches Minimum für die

Abb. 17



Fahrtrouten, die innerhalb des Sektors mit dem Winkel δ liegen.

Diese beiden Beispiele sollen dazu dienen, den Sachverhalt, wie er bei der nichtstationären Diffusion auftritt, anschaulich auf der Basis der Variationsrechnung zu interpretieren. Im 1. Beispiel haben wir für die Extremale gefordert, daß die Reibungsverluste minimal werden. In die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse übertragen, bedeutet dies, daß die Entropieerzeugung minimal wird.
Wir haben auch gesehen, daß die Extremale A_1B_1 mit der Angabe von Anfangs- und Endpkt der Abfahrtsstrecke genau festgelegt ist. Startet der Skifahrer, wie erwähnt, aber im Pkt A_1' oder A_1'' so bewegt er sich auf der gleichen Extremalen A_1B_1.
Genau analoge Verhältnisse liegen bei der nichtstationären Diffusion vor. Wir nehmen den Austauschvorgang von einer bestimmten, genau definierten Ausgangskonzentration ϑ_H^{Anf} (Startpkt.) auf eine vorgewählte Endkonzentration ϑ_H^{End} (Zielpkt.) vor. Damit ist die Extremale eindeutig bestimmt. Beginnen wir den Austauschvorgang an einem anderen Anfangspkt, steuern aber den gleichen Endpkt, wie oben an, so läuft dieser Prozeß längs der gleichen Extremalen ab, d. h. die Diffusionskoeffizienten sind für beide Austauschvorgänge von gleicher Größe.
Um diese Überlegungen experimentell zu untermauern, haben wir die Kinetik von Austauschvorgängen untersucht, bei denen der Anfangspkt variiert und der Endpkt konstant gehalten wurde. Unsere Experimente (Diagramm 52 u. 54) bestätigen die Behauptung, daß der Diffusionskoeffizient in einem bestimmten System nur vom Endpkt des Austauschprozesses abhängt, voll und ganz. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten

wir, als wir die Kinetik der Wassersorption unter den gleichen Aspekten untersuchten. Auch hier ist der Diffusionskoeffizient nur von der Wasseraktivität des Endpktes abhängig. Wir erkennen dies aus den Diagrammen (59 u. 60). Der Wasserstrom wiederum beeinflußt die Kinetik des Ionenaustausches wie wir z. B. am osmotischen Sprung deutlich sehen, in gravierendem Maße. Das Phänomen der nichtstationären Osmose wäre gelöst, wenn man die Indikatrix hierfür aufstellen könnte.

Es ist bis jetzt jedoch noch nicht gelungen, im nichtstationären Fall den Ionenstrom $\dot{n}_{Ion}$ und den Wasserstrom $\dot{n}_{H_2O}$ unabhängig voneinander zu messen. Man kann also nur über den Grenzfall $\dot{n}_{H_2O} = 0$ Aussagen machen.

Wenn nämlich kein Wasserstrom d. h. $\dot{n}_{H_2O} = 0$ existiert, entartet die Indikatrix. Die Kinetik des Austausches wird nur noch durch die Geschwindigkeit der Ionenwanderung, die dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität gehorcht, bestimmt. Es tritt also in diesem Fall kein osmotischer Sprung auf. Genau zu diesem Ergebnis gelangt man bei Interpretation der vorliegenden Meßwerte. In den Diagrammen (61 - 63) sind die Diffusionskoeffizienten bzw. die Vollquellungswerte als Funktion des Molenbruchs für das System Li/H der Austauscher S 100/10/00 und S 100/25/50 übereinander aufgetragen. Bei der Ionenzusammensetzung im Austauscher, bei der die Kurve $n_{H_2O} = f(\delta_{Li}^{A})$ einen horizontalen Verlauf zeigt -für diesen Bereich gilt $\dot{n}_{H_2O} = 0$- verschwindet, wie oben gefordert, der osmotische Sprung.

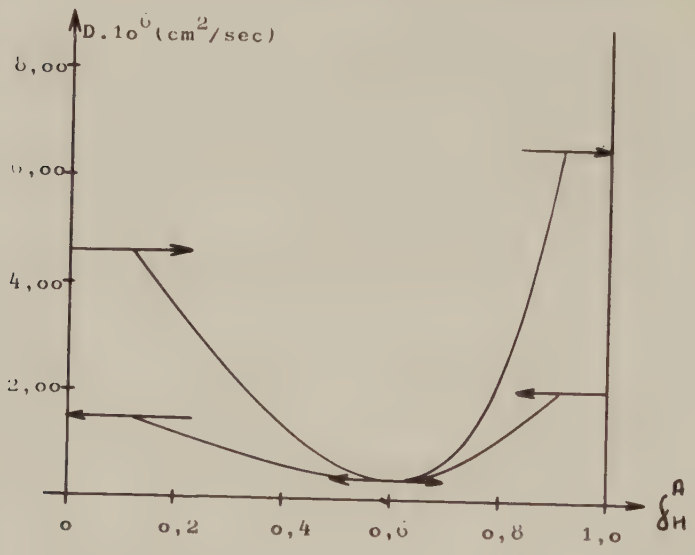
Es sei hier vermerkt, daß die Punkte, an denen der osmotische Sprung verschwindet, Singularitäten darstellen. Es ist also darauf zu achten, daß Austauschvorgänge, die

über diese Pkte laufen, nicht mit den regulären Austauschvorgängen, die nicht über Singularitäten laufen, verglichen werden.

Die Kurven $n=f(\delta_H^A)$ für die Systeme K/H und Na/H zeigen beide einen monoton steigenden Verlauf. Hier ist $\dot{n}_{H_2O} \neq 0$ und somit tritt global ein osmotischer Sprung auf.

Diagramm 61:Vergleich:Diffkoeff.mit Wassersorption

Austauscher: S1oo/25/5o System Li/H



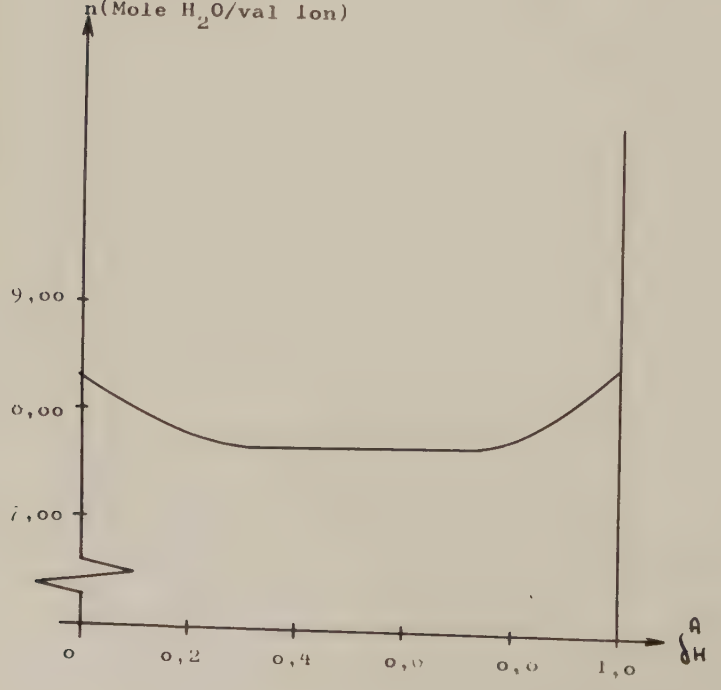
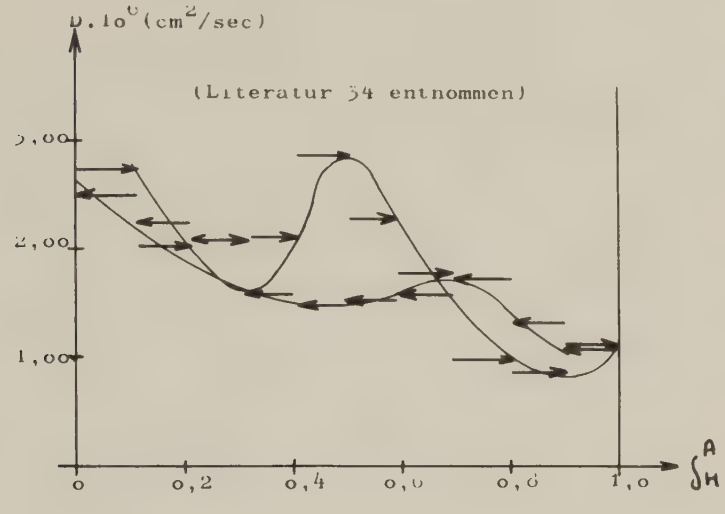


Diagramm 62: Vergleich:Diffkoeff.mit Wassersorption

Austauscher: S100/10/oo System Li/H



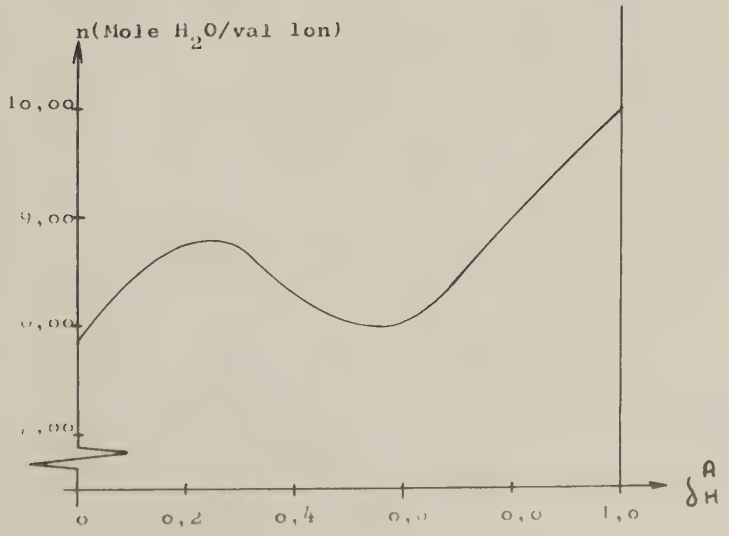
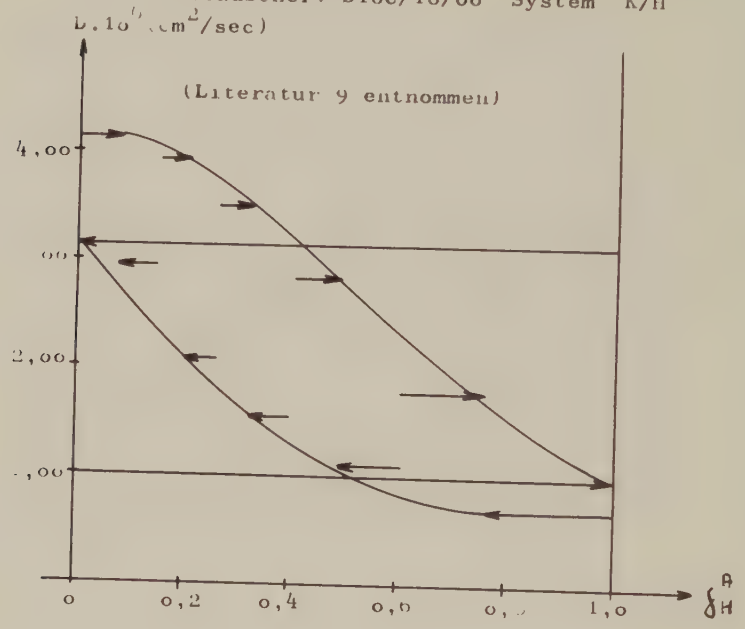
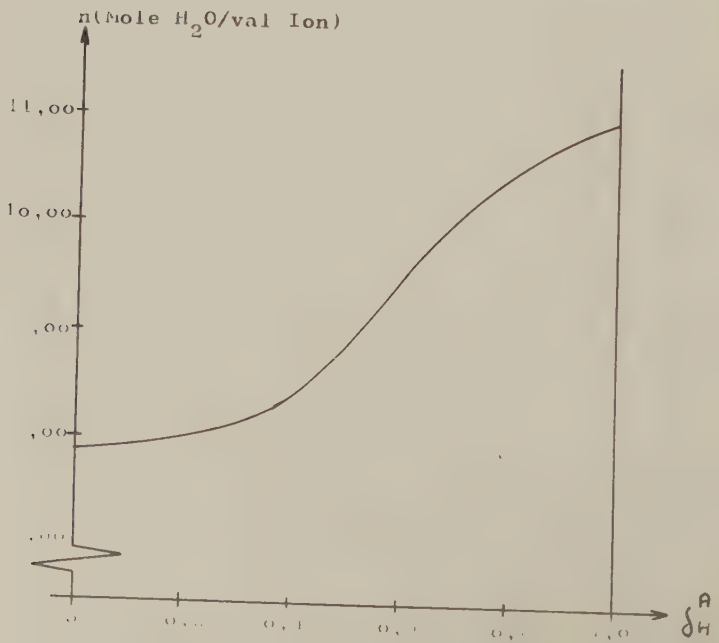


Diagramm 63: Vergleich: Diffkoeff. u. Wasserabsorption

Austauscher: S1oo/1o/oo System K/H





8. Zusammenfassung

Wenn unter stationären Bedingungen zwei Ionenströme durch eine Membran strömen, so üben diese Ströme auf das Wasser eine Kraft aus. Das Wasser weicht dieser Kraft aus. Die resultierende Gesamtkraft wird nach dem Prinzip von Braun und Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges) einen minimalen Wert annehmen.

Erweitert man dieses Extremalprinzip auch auf den nichtstationären Zustand, so kann man eine Gleichung gewinnen, die den Gegebenheiten im nichtstationären Zustand völlig Rechnung trägt. Den mathematischen Formalismus hierzu liefert die Variationsrechnung.

Als Ergebnis erhalten wir:

1. Der Diffusionskoeffizient für einen Ionenaustauschprozess hängt nur vom Endpunkt des Austauschvorganges ab. Hält man dagegen den Ausgangspunkt konstant und variiert den Endpunkt, so erhält man unterschiedliche Werte für den Diffusionskoeffizienten. Wir haben dies experimentell am Austauscher S 100/25/50 Li/H gezeigt.
2. Die Kinetik der Wassersorption bzw. Desorption kann man als Diffusionsvorgang mit konstantem Diffusionskoeffizienten darstellen. Dieser Diffusionskoeffizient ist wie auch unter erstens dargestellt nur von der Endwasseraktivität abhängig. Die Experimente dazu haben wir mit S 100/10/00 H und S 100/25/50 H Austauscherkörnern unternommen.
3. Die Wassersorptionsisothermen von Mischformen liegen für die Ionenpaare Na/H und K/H zwischen den beiden Reinformen. Die Funktion $n_{a_W=1,0} = f(\delta_H^A)$ für diese Systeme ist monoton steigend.

4. Die Mischformisothermen für das System Li/H zeigen dagegen obiges Verhalten nicht. Je nach Vernetzung und Porosität zeigt die Funktion $n_{a_w=1,0} = f(\delta_H^A)$ lokale und globale Extrema.

5. Für den Austauscher S 100/25/00 Li/H konnte Übereinstimmung der Vollquellungswerte, die einmal durch Extrapolation der Isotherme auf $a_w = 1,0$ und einmal durch die sog. Kugelfallmethode ermittelt wurden, gefunden werden.

6. Die Rein- und Mischformen einer Kationenaustauschermembran sorbieren eine größere Menge Wasser als die in etwa vergleichbaren Kationenaustauscherkörner.

7. Für den Fall Wasserstrom $dn_{H_2O}/dt = 0$ verschwindet auch der Osmotische Sprung. Dies steht völlig im Einklang mit der Theorie. Dieses Phänomen haben wir am Austauscher S 100/25/50 Li/H interpretiert.

8. Aus der $m = f(-\ln a_w)$ - Darstellung der Isothermen kann man erkennen:

Die unvernetzte Form PSS und die vernetzte Form eines Austauschers schneiden sich im Pkt. S. Die Steigung von PSS und hochvernetzter Form S 100/25/50 verhalten sich wie 2:1.

9. Literaturverzeichnis

1 K. Bunzl, Diplomarbeit, München 1962

2 M. Roschy, Diplomarbeit, München 1966

3 M. Roschy, Diss. München 1970

4 B.R. Sundheim, M.H. Waxmann, H.P. Gregor,
J.Phys.Chem. 57 , 974 (53)

5 H.P. Gregor, F. Guthoff, J.I. Bregman, J. Colloid.Sci.6, 245 (

6 L. Lazare, B.R. Sundheim, H.P. Gregor, J.Phys.Chem.60, 641 (5

7 E. Glueckauf, Proc. Roy, Soc. (London) A214, 207, (1952)

8 F. Helfferich, Ionenaustauscher Verlag Chemie Weinheim Bergstr

9 D. Körner, Diss. München 1966

10 W. Franke, Diplomarbeit, München 1969

11 D. Fiederer, Diplomarbeit, München 1969

12 D. Hilbert, Math.Annalen Bd. 63 S351-370 (1906)

13 P. Funk, Variationsrechnung, Springer Verl. Berlin 1970

14 G. Joos, Lehrbuch d. Theor. Physik.Akad. Verl. Leipzig (1954)

15 R. Onsager, Phys. Rev. 37 405 (1931)
Phys. Rev. 38 2265 (1932)

16 K. Dorfner, Ionenaustauscher, Verl. Walter de Gruyter Berlin 1

17 R. Linkohr, Diss. München 1969

18 R.H. Stokes, R.A. Robinson, Ind. Eng. Chem. Vol.41, 2013 (194

19 B. Kaßner, Chemiker-Zeitung, Chem. App. Heft 8/65

20 G. Dickel, D. Fiederer, Vortrag 9.Konf.Mikrowägung, Berlin 19

21 W. Franke, Diss. München 1970

22 G. Dickel, K. Bunzl, Z. Phys. Chem. 59, 198 (1968)

23 G. Dickel, K. Richter, J. Polym. Sci. 16, 3151 (1968)

24 S.R. de Groot, P. Mazur, Non Equilibrium Thermodyn. North Holland Publ. Co, Amsterdam 1962

25 P.B. Taylor, J. Phys. Chem. 31, 1478 (1927)

26 H. Reichmann, Phys. Anwendungen der Vektor und Tensor-Rechnung, B I Hochschultaschenbuch

27 G. Dickel, Z. Phys. Chem. 46, 244 (1965)

28 C. Pulido, Acta Chem. Scand. 10,49 (1956)

29 G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, J.Am.soc. 69, 2836 (19

30 R. Zurmühl, Prakt. Mathematik, Springer Verl. Berlin 1961

31 L. Prandtl, Führer durch die Strömungsl., F. Vieweg u. Sohn Braunschweig 1944

32 L.D. Landau, L.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theor. Physik Akad. Verlag Berlin 1966

33 S.R. de Groot, P. Mazur, Grundlagen der Thermodyn. der Irrev. Prozesse, B I Band 162, Mannheim 1969

34 H.J. Gohlke, Diplomarbeit, München 1969

Lebenslauf

Geboren am 25. 12. 1941 in Barnroda:Thüringen als Sohn des städtischen Angestellten August Fiederer und dessen Ehefrau Greta Fiederer geb. Lang, kam ich im 1. Lebensjahr nach Rosenheim, der Heimatstadt meines Vaters.
1947 wurde ich an der evangelischen Volksschule in Rosenheim eingeschult.
Seit 1954 hum. Gymnasium in Rosenheim.
Nach dem Abitur im Jahre 1963 immatrikulierte ich mich zum Wintersemester 1963/64 an der Technischen Hochschule München, um das Studium der Elektrotechnik aufzunehmen.

Zu Beginn des Sommersemesters 1964 wechselte ich an die Universität München über. Dort legte ich im Juli 1966 das Vordiplom für Physiker ab.
Ab November 1967 arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel an meiner Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut.
Im April 1969 legte ich die Diplomhauptprüfung ab.
Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel begann ich im Juni 1969 mit der vorliegenden Dissertation.

Druck : Leo Janikowski
8 München 2
Gabelsbergerstr. 19